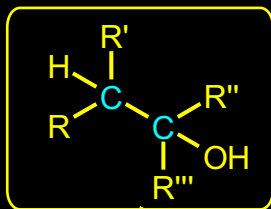


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA



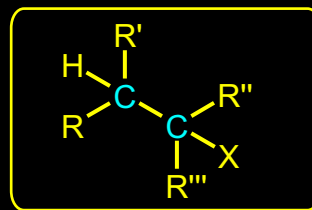
A.



KISELO-KATALIZOVANA
DEHIDRATACIJA ALKOHOLA



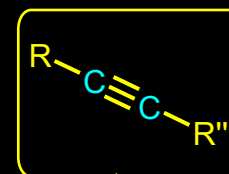
B.



BAZNO-KATALIZOVANO
DEHIDROHALOGENOVANJE
HALOGENALKANA

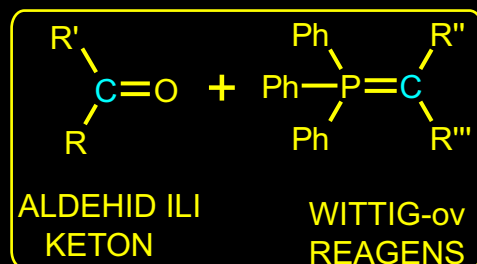


C.

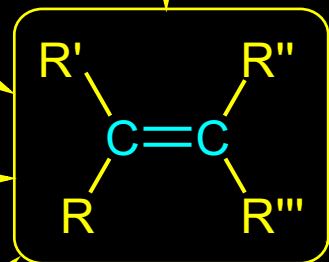


PARCIJALNA REDUKCIJA $\text{C}\equiv\text{C}$
VEZE - POSTAJU *cis* ILI *trans*
ALKENI

F.



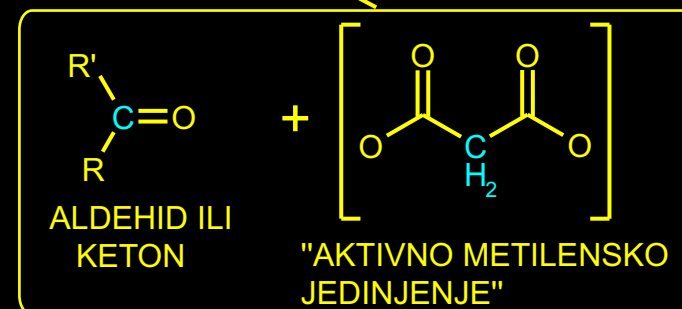
WITTIG-ova
REAKCIJA



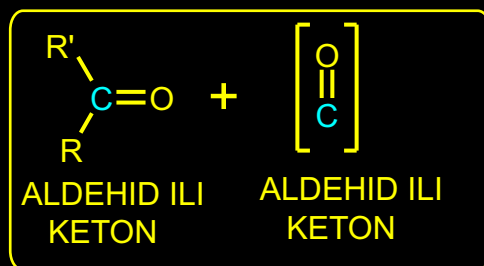
$\text{R}, \text{R}', \text{R}'', \text{R}''' = \text{H}, \text{C}$

KONDENZACIJA PO KNOEVENAGEL-u
(POSTAJE $\text{C}=\text{C}$ VEZA KONJUGOVANA
SA COOH , COOR ILI CN GRUPAMA)

D.



E.



ALDOLNA KONDENZACIJA
(POSTAJE $\text{C}=\text{C}$ VEZA
KONJUGOVANA SA $\text{C}=\text{O}$
GRUPOM)

VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

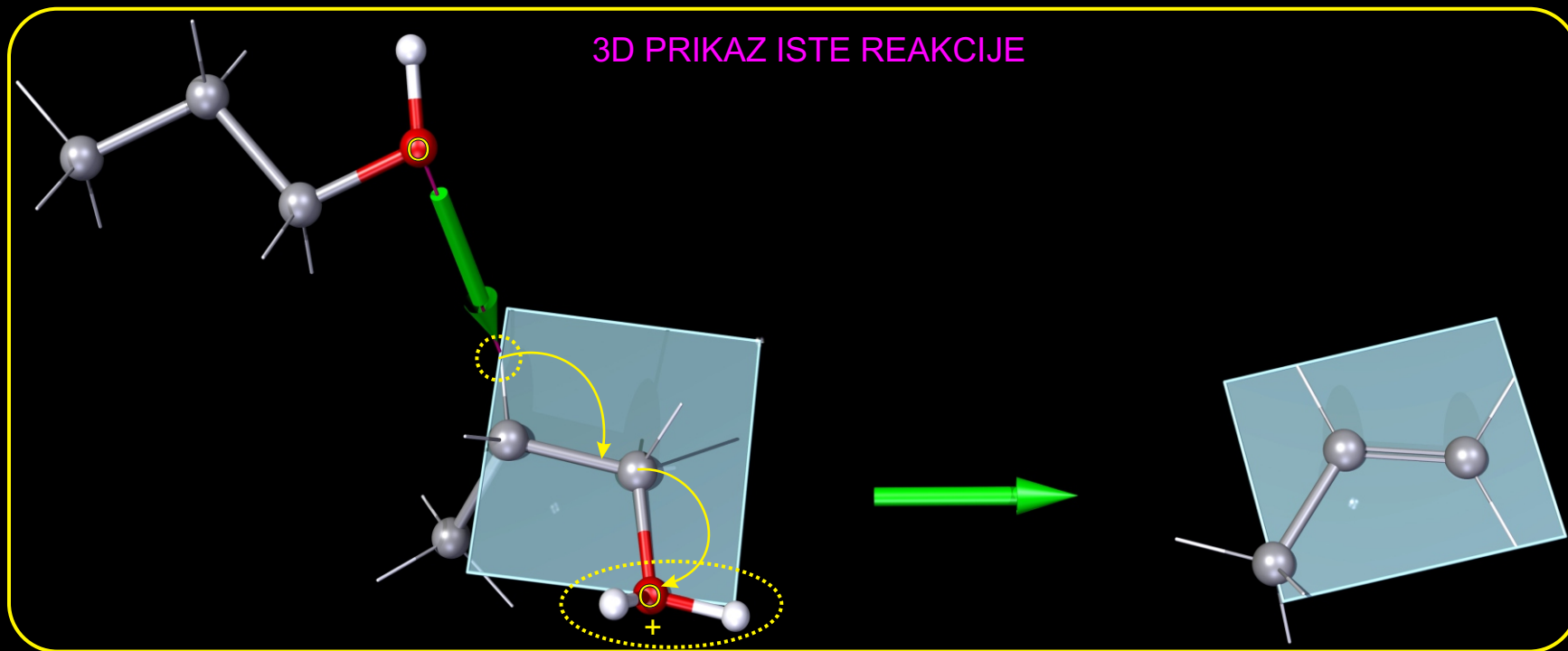
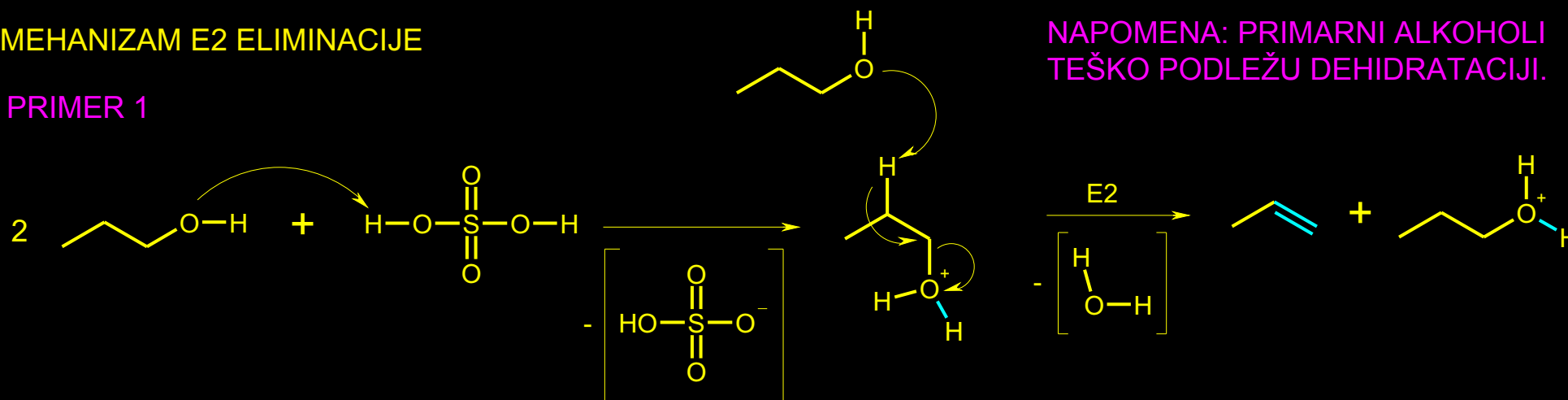


A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA (TAKOĐE PRIKAZANE KOD REAKCIJA ALKOHOLA)

MEHANIZAM E2 ELIMINACIJE

PRIMER 1

NAPOMENA: PRIMARNI ALKOHOLI TEŠKO PODLEŽU DEHIDRATACIJI.

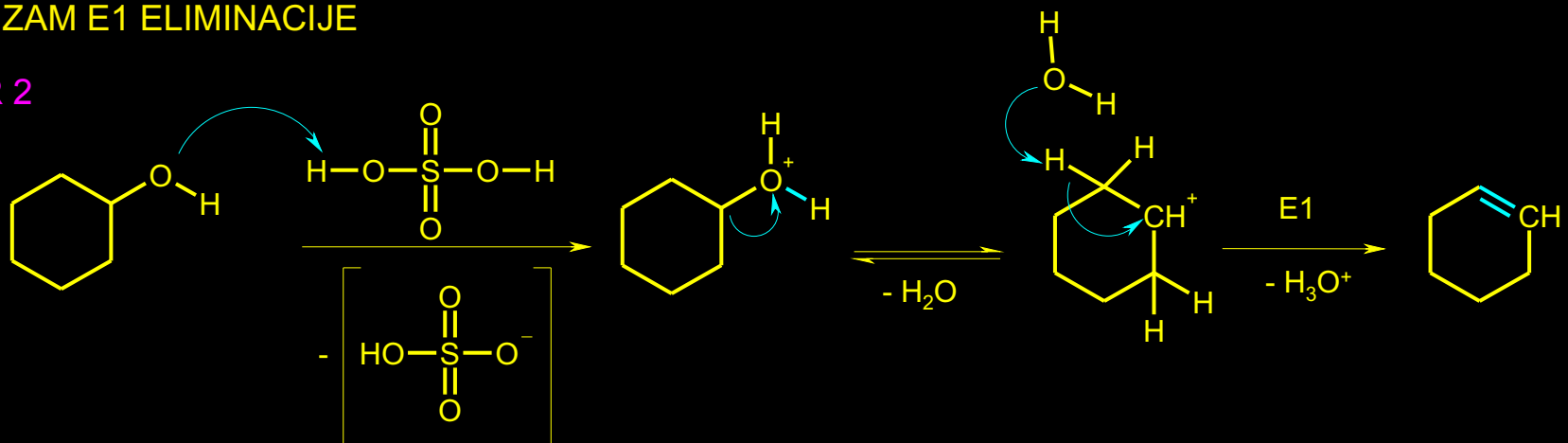


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

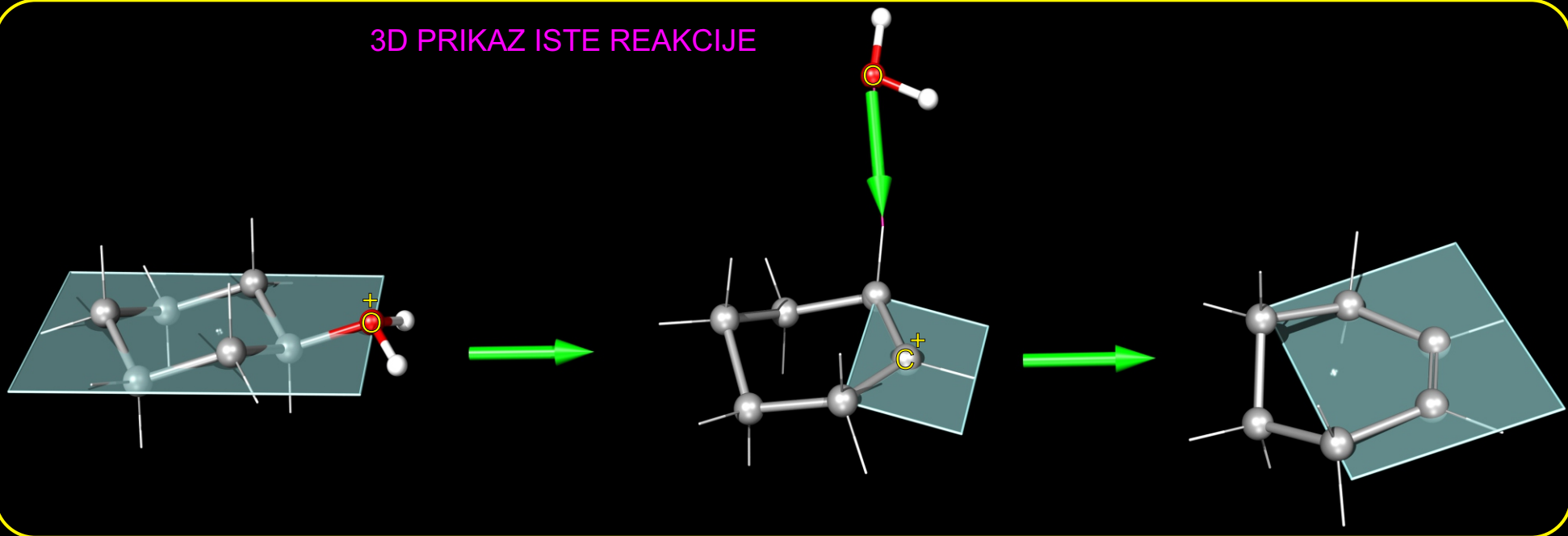
A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA

MEHANIZAM E1 ELIMINACIJE

PRIMER 2



3D PRIKAZ ISTE REAKCIJE

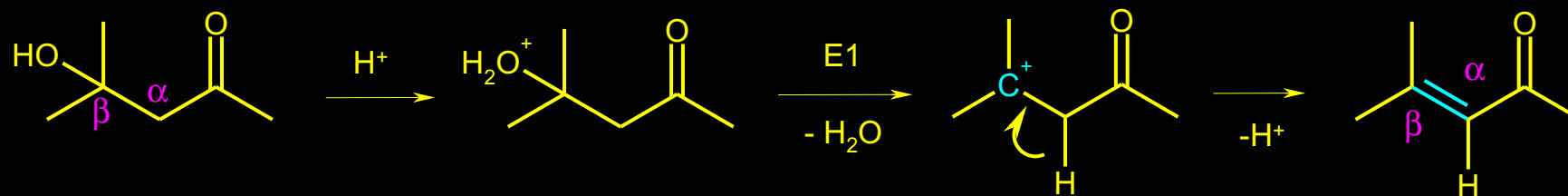


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

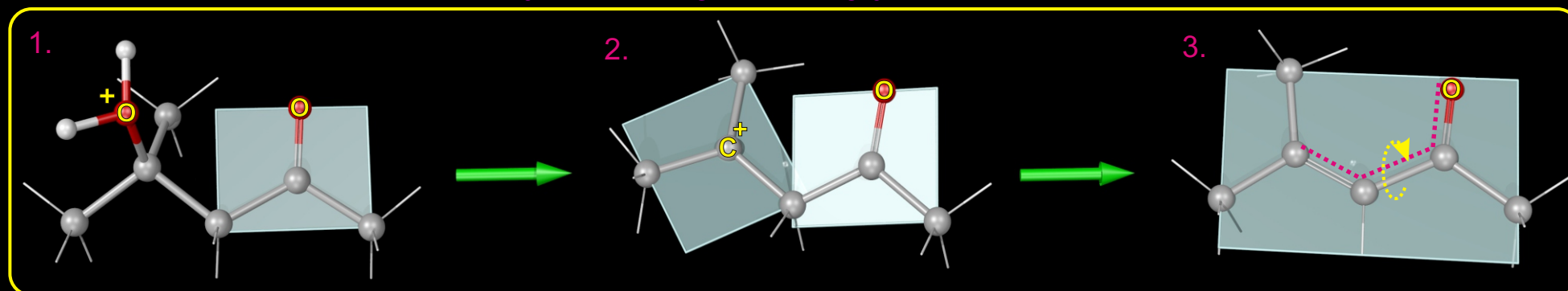
A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA

POSTAJANJE KONJUGOVANOG KETONA IZ β -HIDROKSI KETONA

PRIMER 3

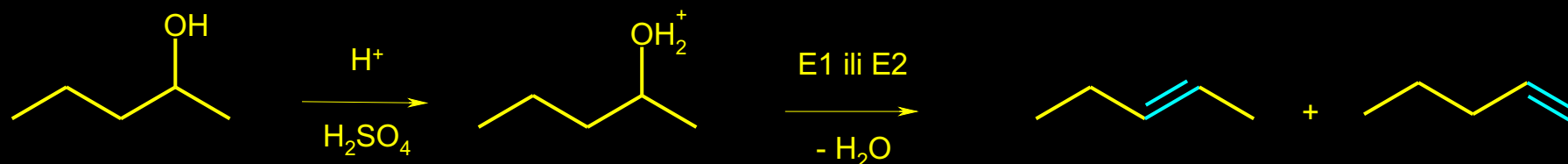


3D PRIKAZ ISTE REAKCIJE



ISPREKIDANA CRVENA LINIJA UKAZUJE NA KONJUGACIJU (tj. DELOKALIZACIJU π ELEKTRONA) C=C VEZE I KARBONILNE GRUPE (C=O). KAO POSLEDICA KONJUGACIJE, C=C I C=O VEZE LEŽE U ISTOJ RAVNI, IAKO JE ROTACIJA OKO JEDNOSTRUKO C-C VEZE MOGUĆA (POLUKRUŽNA STRELICA).

PRIMER 4

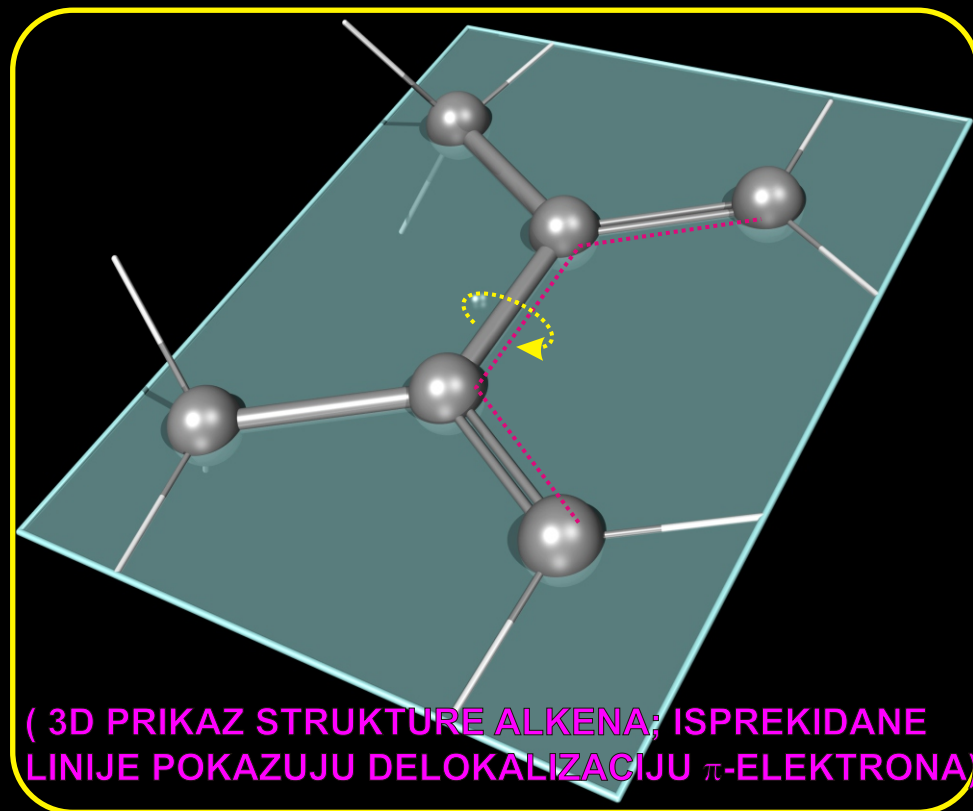
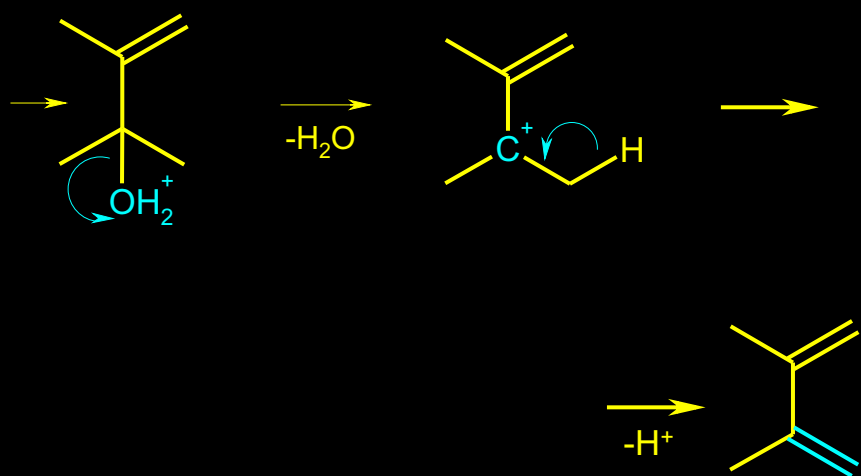
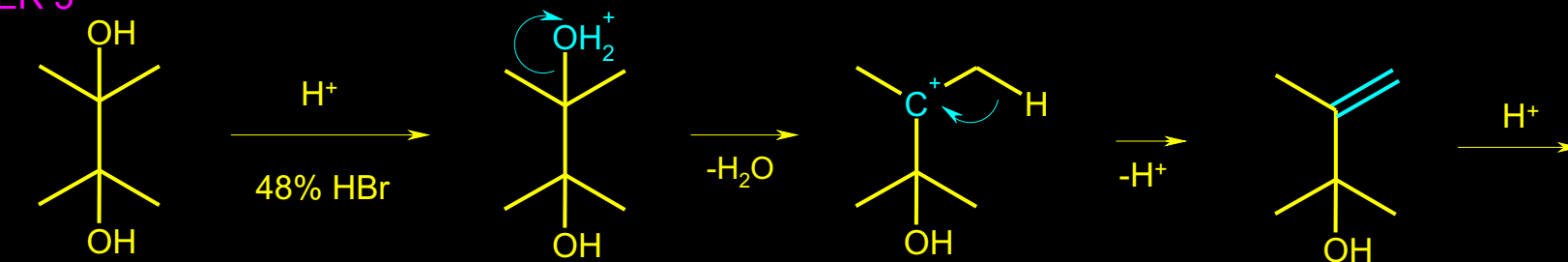


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA

PRIMERI: DVOSTRUKA DEHIDRATACIJA 1,2 DIOLA (VICINALNOG DIOLA); POSTAJANJE BUTADIENSKOG SISTEMA

PRIMER 5

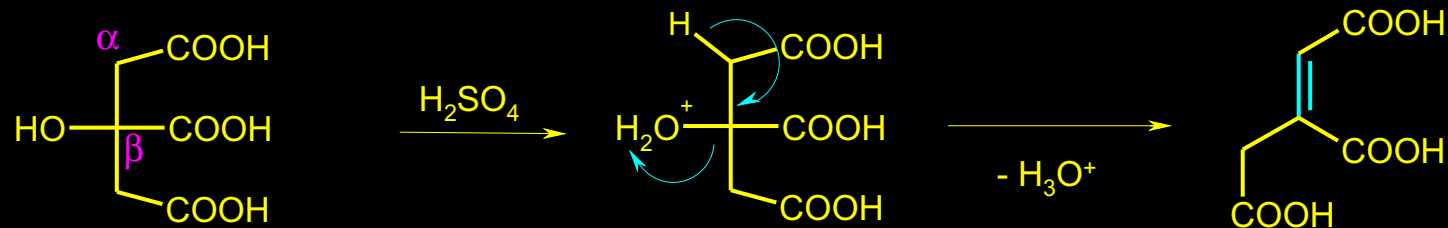


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

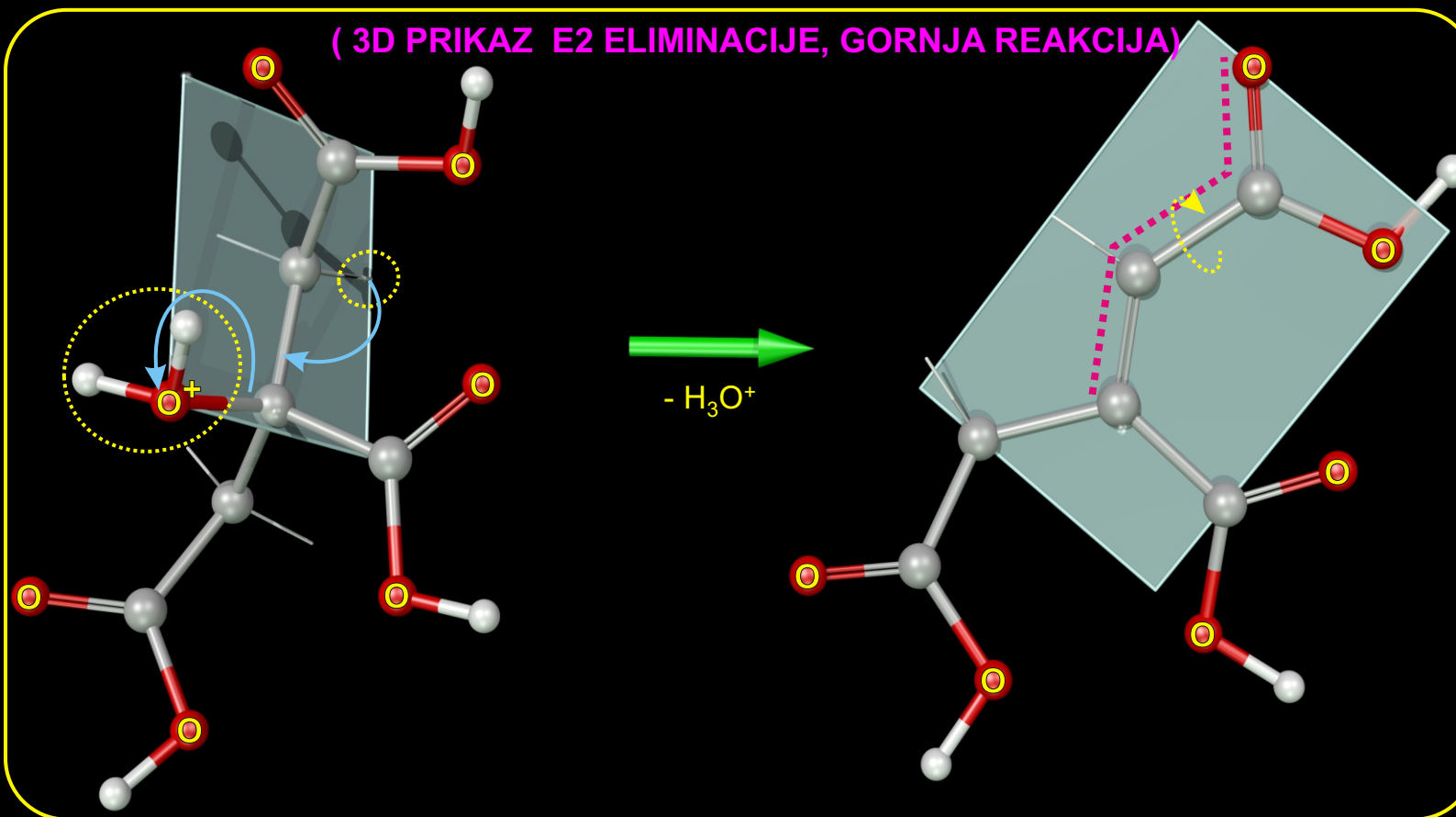
A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA

PRIMERI: POSTAJANJE CITRAKONSKE KISELINE DEHIDRATACIJOM LIMUNSKJE KISELINE

PRIMER 6



(3D PRIKAZ E2 ELIMINACIJE, GORNJA REAKCIJA)



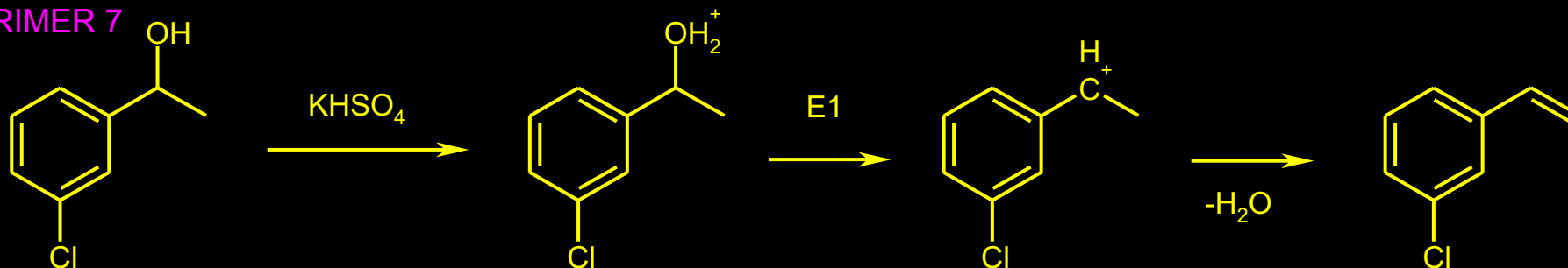
ISPREKIDANA CRVENA LINIJA UKAZUJE NA KONJUGACIJU C=C I C=O VEZE. KAO POSLEDICA KONJUGACIJE, C=C I C=O VEZE LEŽE U ISTOJ RAVNI, IAKO JE ROTACIJA OKO JEDNOSTRUKJE C-C VEZE MOGUĆA (POLUKRUŽNA STRELICA).

VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

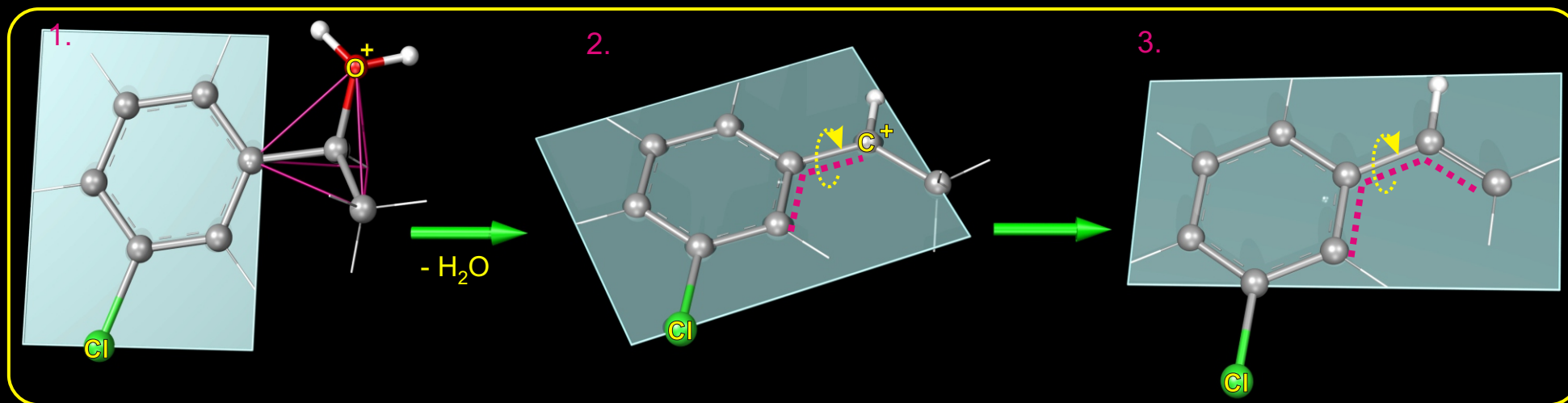
A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA, E1.

PRIMERI: DEHIDRATACIJA BENZILNIH ALKOHOLA; POSTAJANJE 3-HLOR-VINIL-BENZENA

PRIMER 7



(3D PRIKAZ POSTAJANJE I E1 ELIMINACIJE KARBOKATJONA)



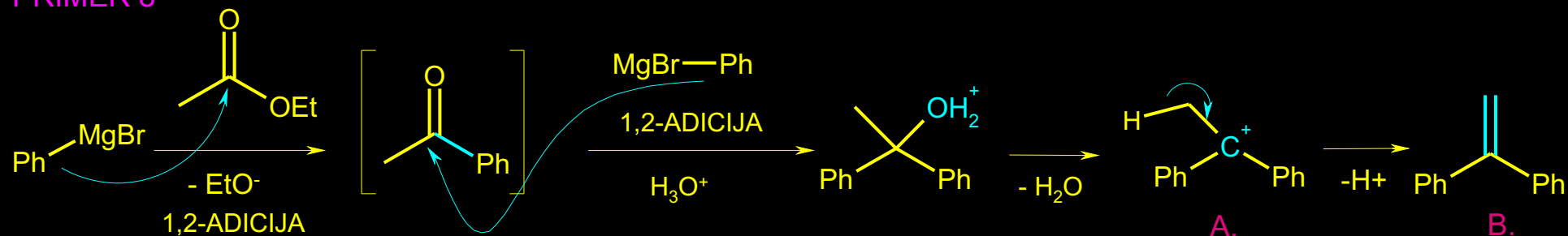
ISPREKIDANA CRVENA LINIJA UKAZUJE NA KONJUGACIJU (DELOKALIZACIJU π ELEKTRONA) KARBOKATJONA I BENZENOVOG PRSTENA, STRUKTURA 2. TAKOĐE, KONJUGACIJA POSTOJI I IZMEĐU C=C VEZE I BENZENOVOG PRSTENA, STRUKTURA 3. KAO POSLEDICA KONJUGACIJE, C=C VEZA I BENZENOV PRSTEN LEŽE U ISTOJ RAVNI, IAKO JE ROTACIJA OKO JEDNOSTRUGE C-C VEZE MOGUĆA (POLUKRUŽNA STRELICA).

VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

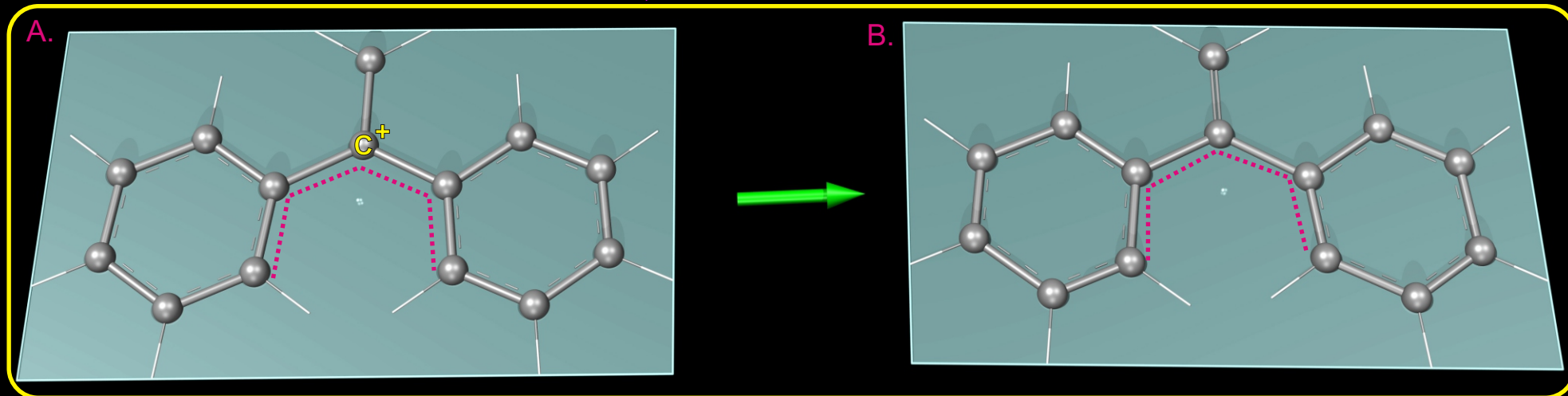
A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA

PRIMERI: DEHIDRATACIJA DIBENZILNOG ALKOHOLA;

PRIMER 8



(3D PRIKAZ E1 ELIMINACIJE KARBOKATJONA; ISPREKIDANE LINIJE POKAZUJU DELOKALIZACIJU π -ELEKTRONA)

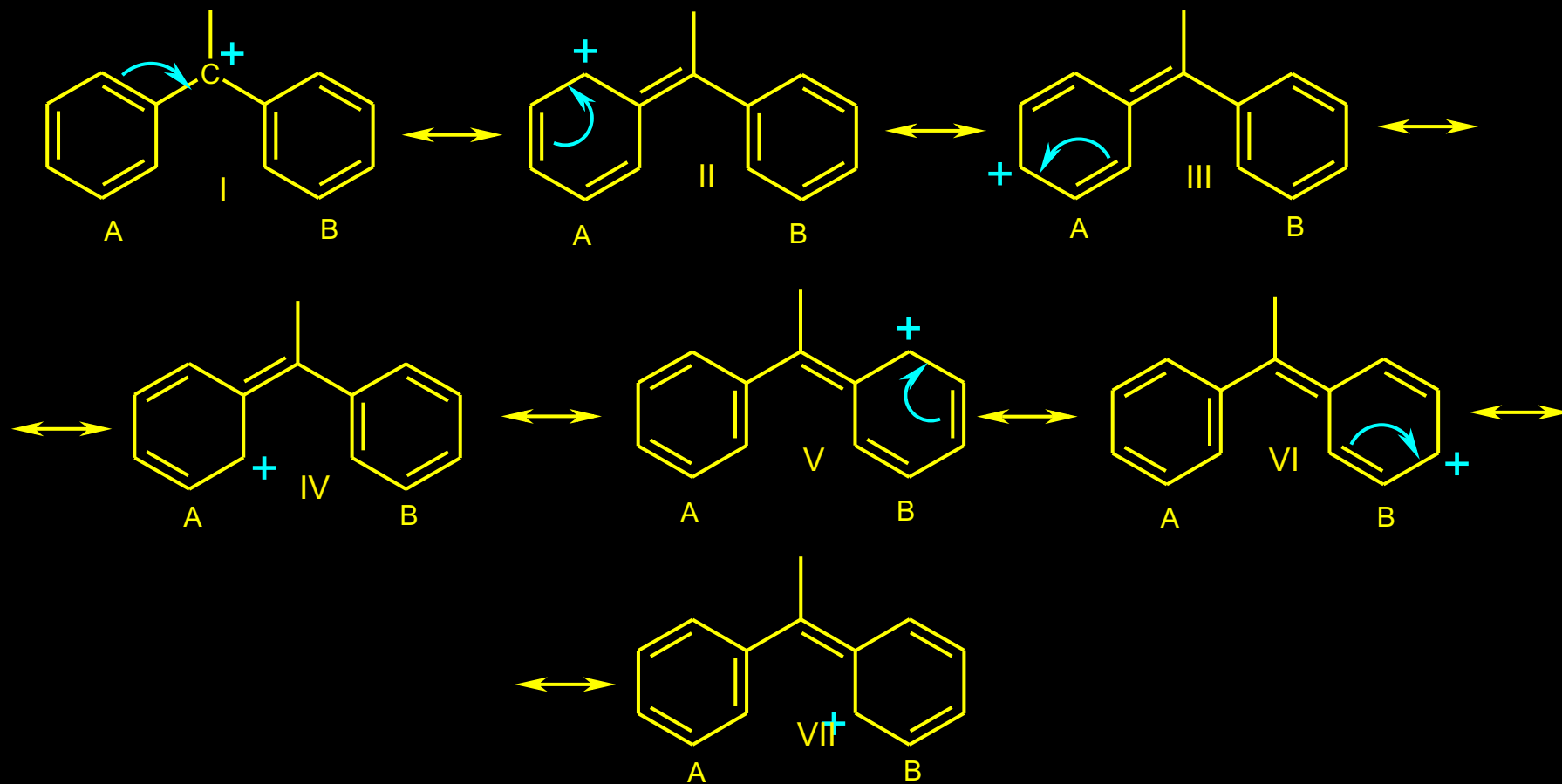


ISPREKIDANA CRVENA LINIJA UKAZUJE NA KONJUGACIJU (DELOKALIZACIJU π ELEKTRONA) KARBOKATJONA I BENZENOVIH PRSTENOVA, STRUKTURA A. TAKOĐE, KONJUGACIJA POSTOJI I IZMEĐU C=C VEZE I BENZENOVIH PRSTENOVA, STRUKTURA B.

VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA

STRUKTURA DIBENZILNOG KARBOKATJONA PRIKAZANA METODOM REZONANCE; SVE KANONSKE STRUKTURE (I - VII) SU "IMAGINARNE", tj. NE POSTOJE FIZIČKI KAO TAKVE. SVRHA KANONSKIH STRUKTURA JE DA PRIKAŽU DELOKALIZACIJU π ELEKTRONSKOG SISTEMA PREKO TRI ILI VIŠE JEZGARA. U KONKRETNOM PRIMERU, 12 π ELEKTRONA DELOKALIZOVANO JE PREKO 13 C ATOMA, PRI ČEMU JE NAJMANJA GUSTINA ELEKTRONA TAMO GDE SE NALAZE + ŠARŽE (U o I p POLOŽAJIMA). PRIBLIŽNO REALNA STRUKTURA KARBOKATJONA JE ZBIR 7 PRIKAZANIH KANONSKIH STRUKTURA



VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

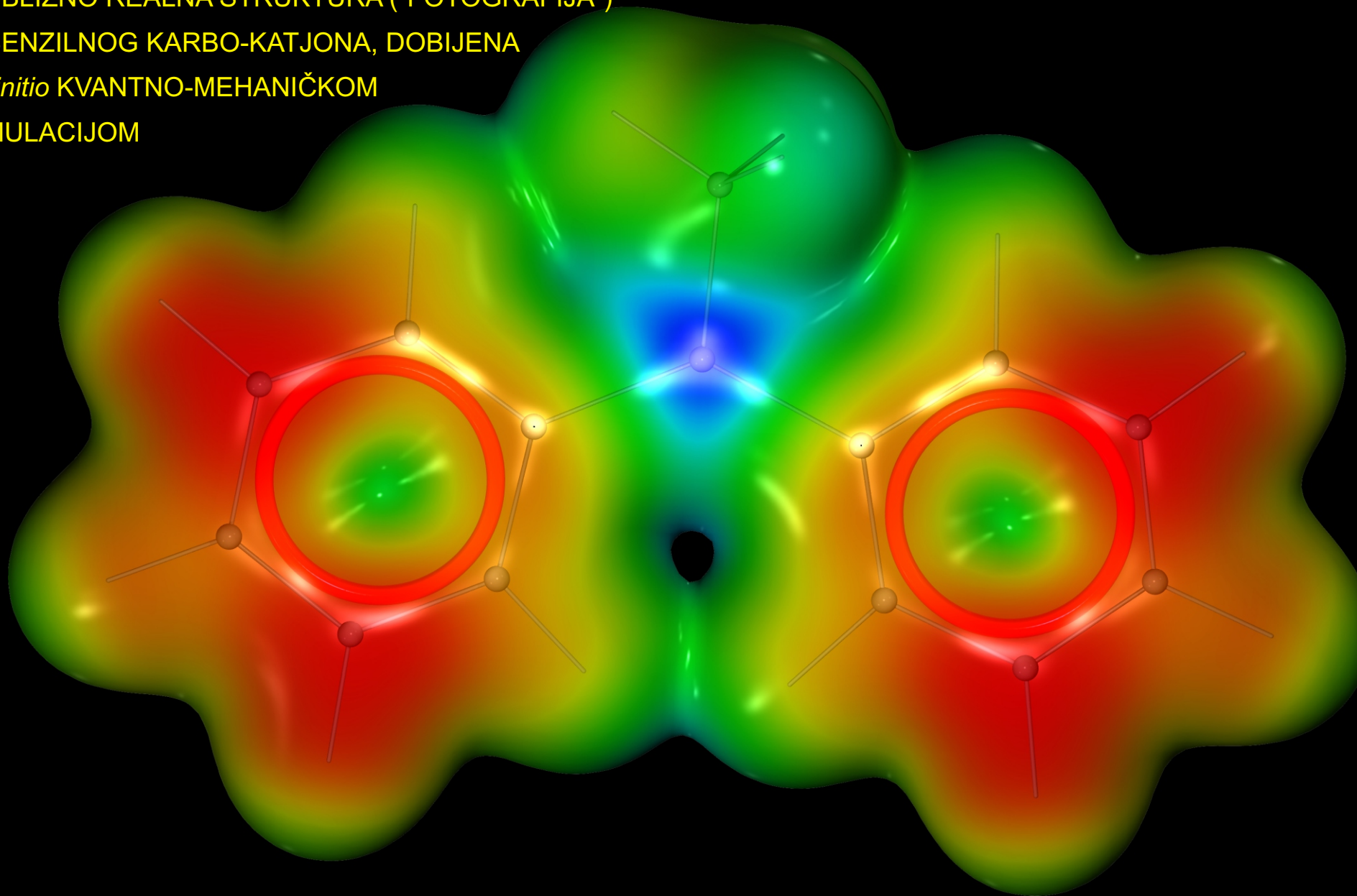
A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA

PRIBLIŽNO REALNA STRUKTURA ("FOTOGRAFIJA")

DIBENZILNOG KARBO-KATJONA, DOBIJENA

ab initio KVANTNO-MEHANIČKOM

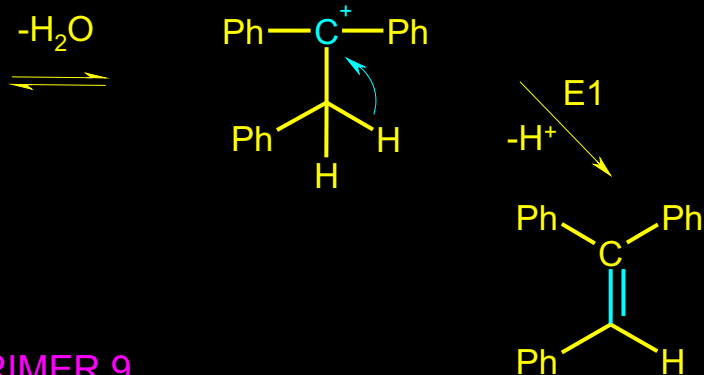
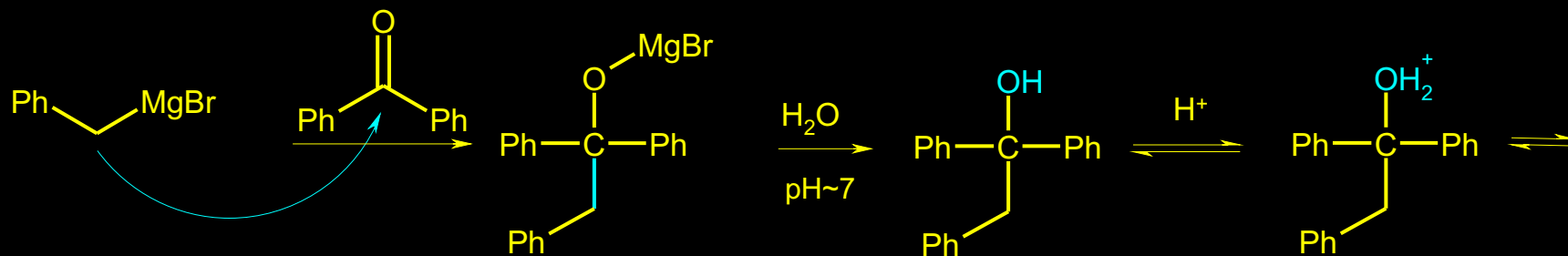
SIMULACIJOM



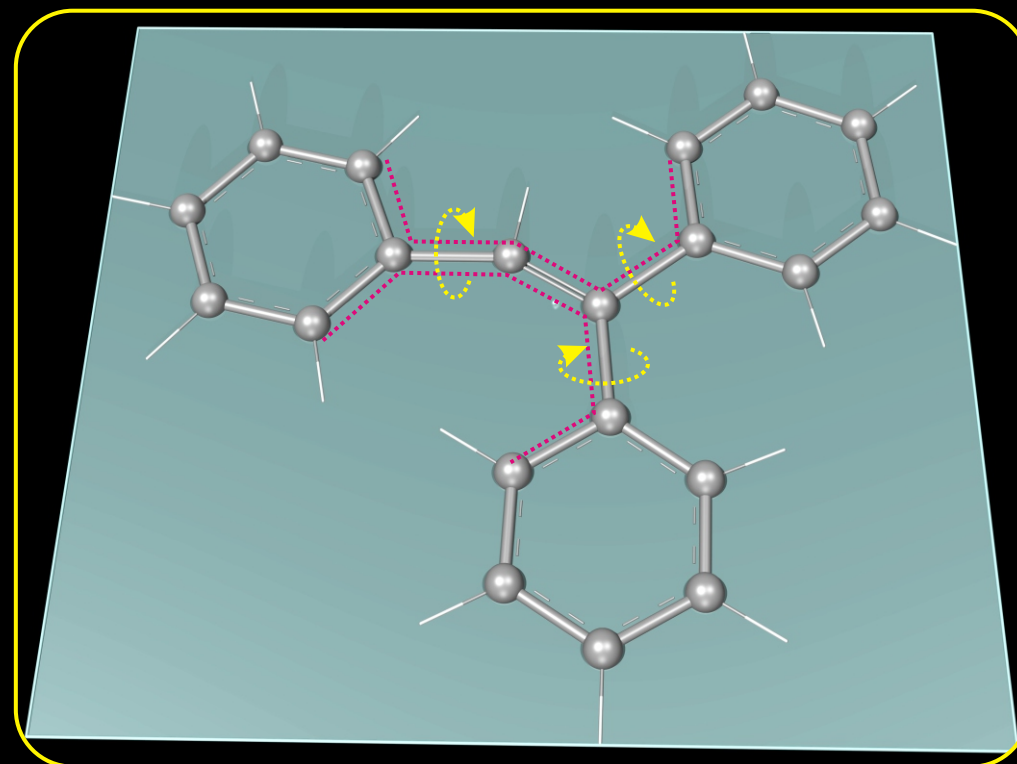
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA

PRIMERI: DEHIDRATACIJA DIBENZILNOG ALKOHOLA;



PRIMER 9

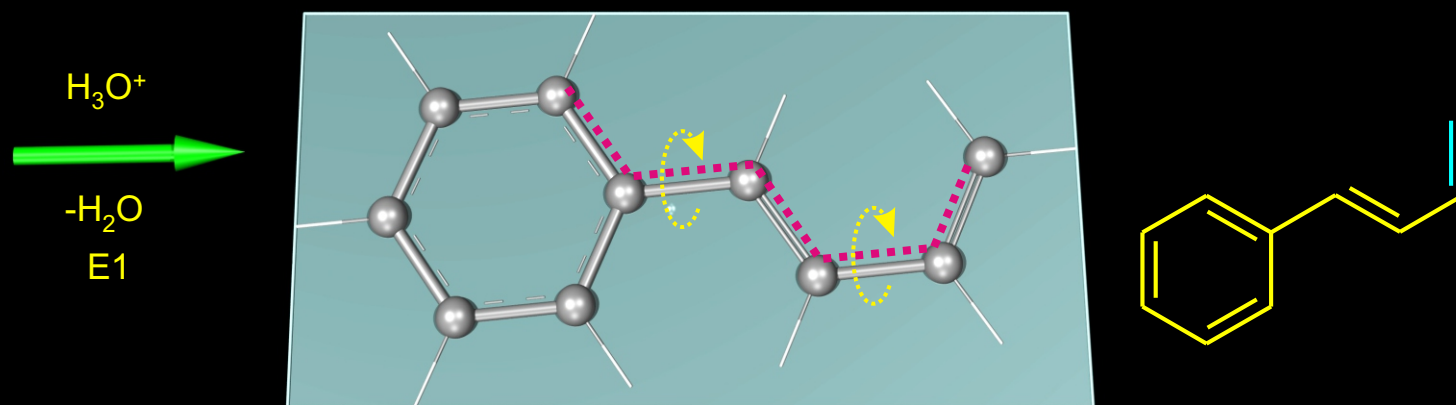
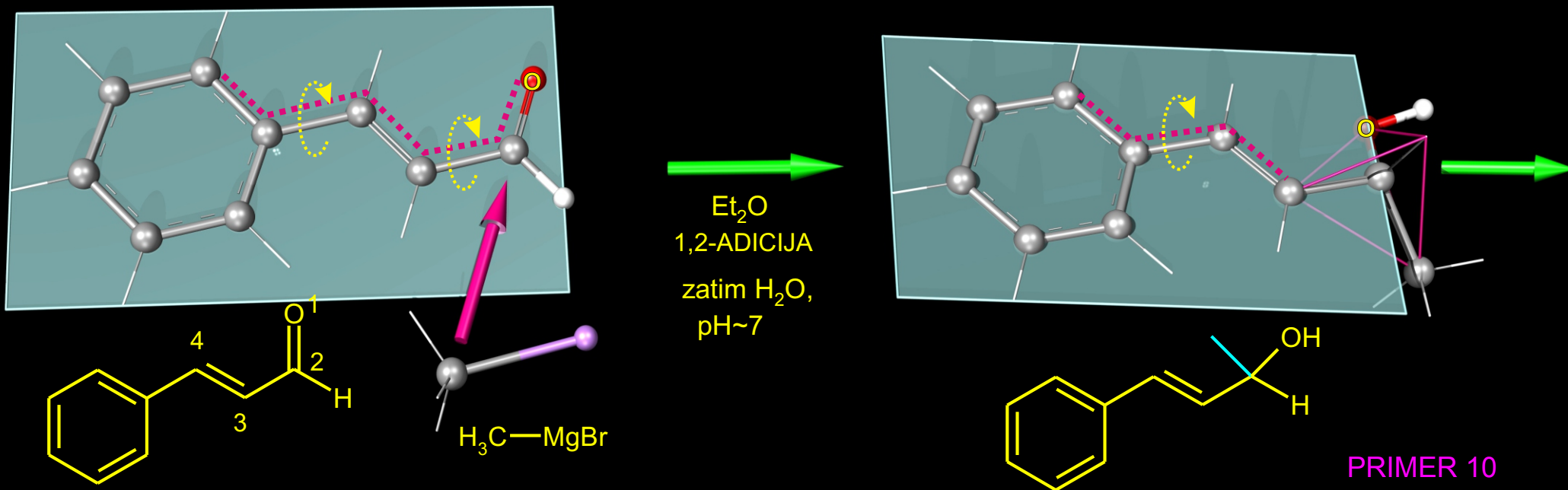


(3D PRIKAZ STRUKTURE ALKENA; ISPREKIDANE LINIJE POKAZUJU DELOKALIZACIJU π -ELEKTRONA)

VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA - 3D PRIKAZ

(isprekidane linije prikazuju delokalizacijz π -elektrona)

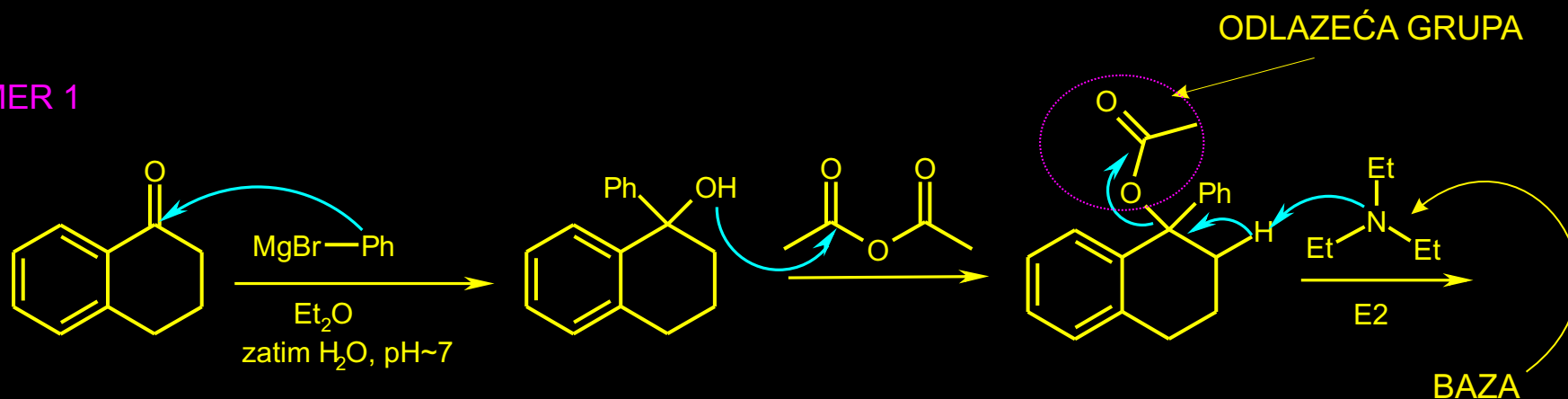




VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

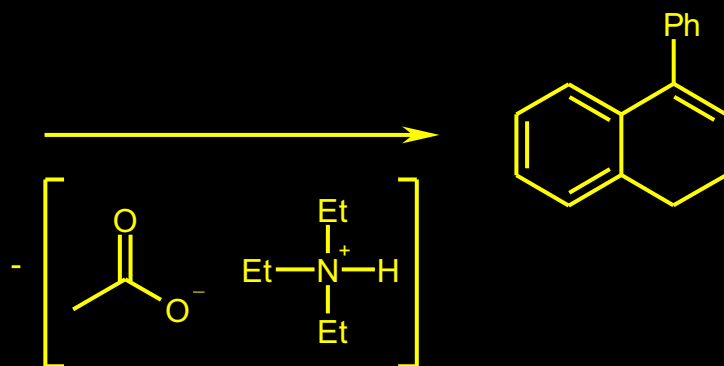
B. BAZNO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA PREKO ESTARSKIH DERIVATA (ACETATA I DR).

PRIMER 1



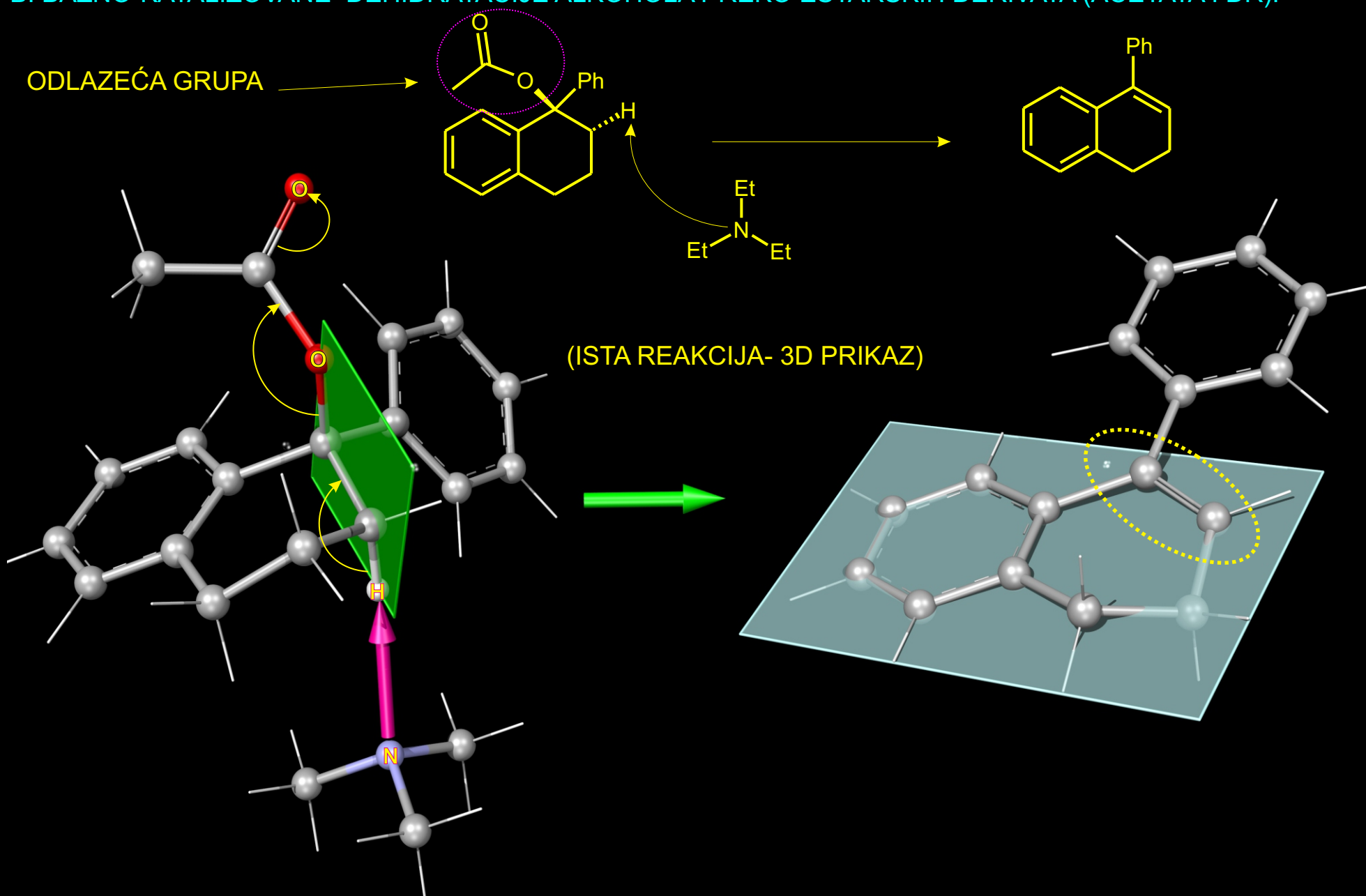
ADICIJA ORGANO-MAGNEZIЈUMOVOG
JEDINJENJA NA KARBONILNU GRUPU
KETONA: POSTAJE ALKOHOL

KONVERZIЈA ALKOHOLA U ESTAR
DEJSTVOM ANHIDRIDE SIRĆETNE K.



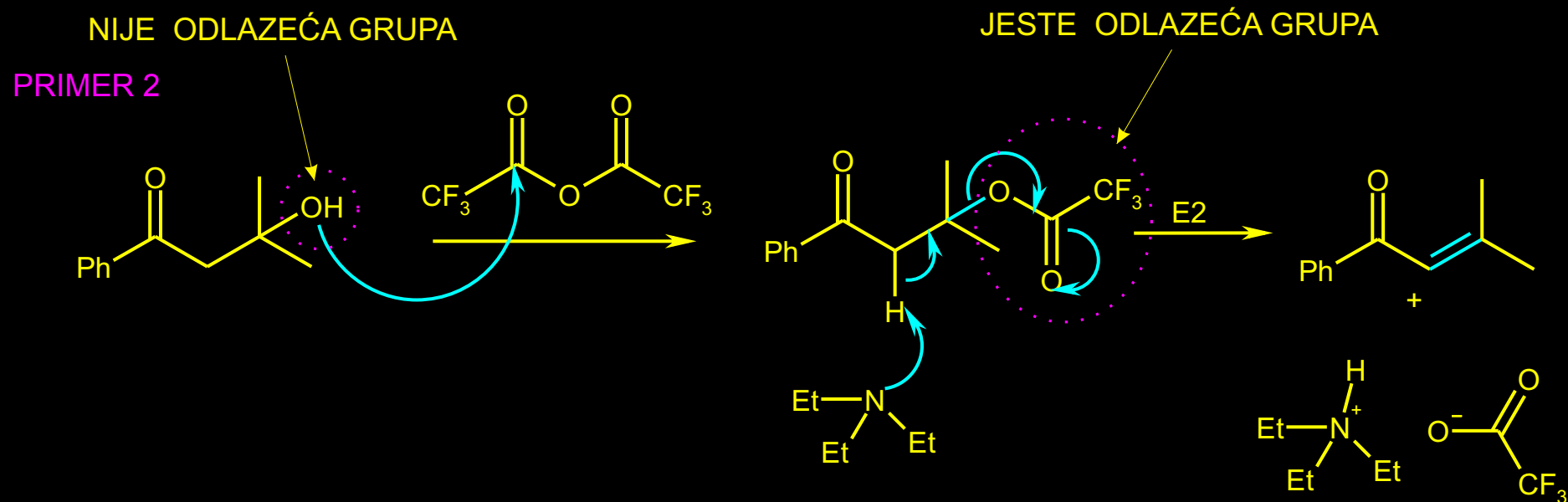
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

B. BAZNO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA PREKO ESTARSKIH DERIVATA (ACETATA I DR).



VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

B. BAZNO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA PREKO ESTARSKIH DERIVATA (ACETATA I DR).



PRIMEDBA: HIDROKSILNA GRUPA NIJE DOBRA ODLAZEĆA GRUPA
PRI E2 ELIMINACIJAMA. STOGA SE PRVO PREVODI U BOLJU ODLAZEĆU GRUPU,
TAKO ŠTO SE ESTERIFIKUJE DEJSTVOM ANHIDRIDA TRIFLUOR-SIRĆETNE
KISELINE. POSTALA ESTRSKA FUNKCIA SADA SE PONAŠA KAO ODLAZEĆA
GRUPA PRI E2 ELIMINACIJAMA (ANALOGNO HALOGENU)

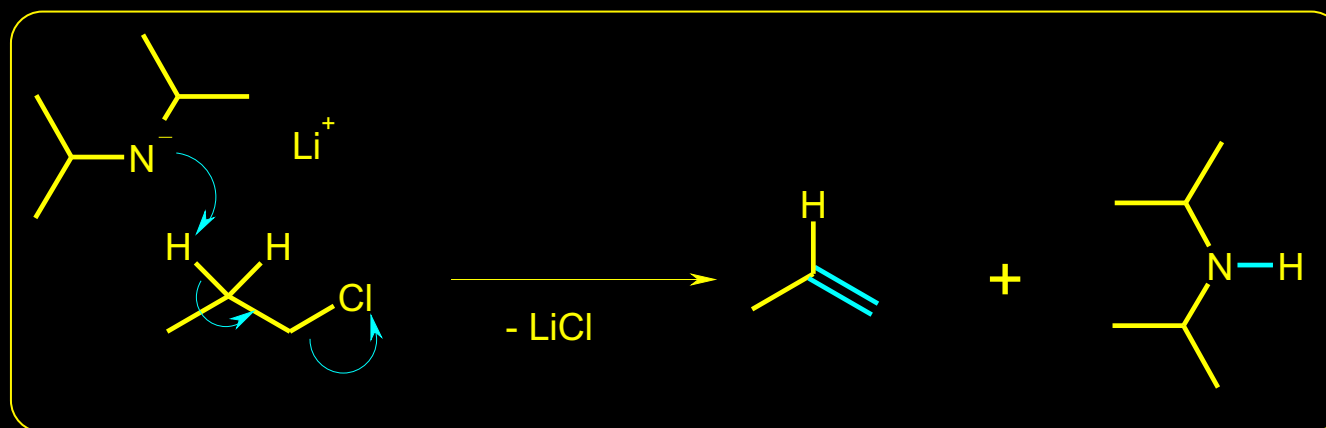


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)

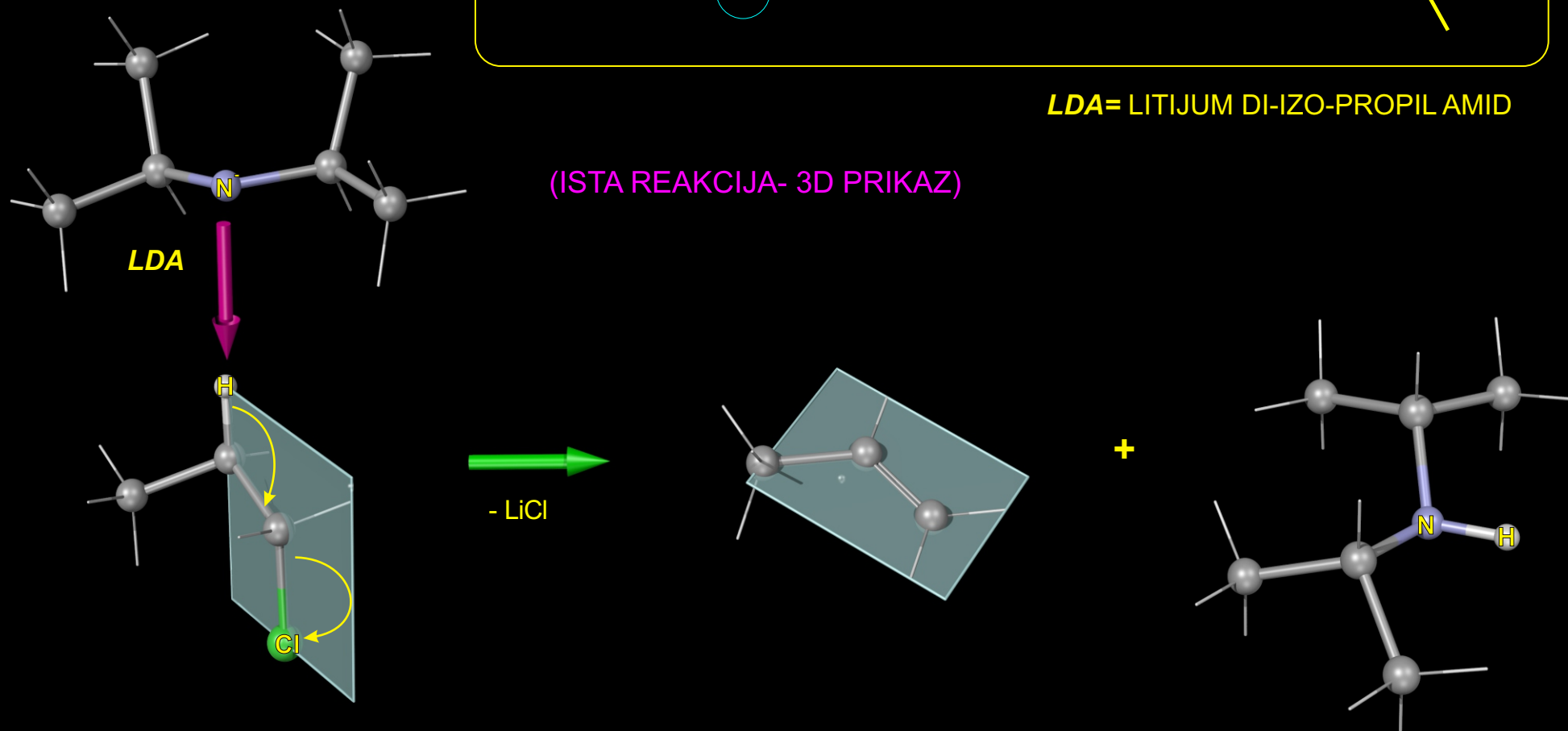
PRIMARNI HALOGENALKANI

PRIMER 3



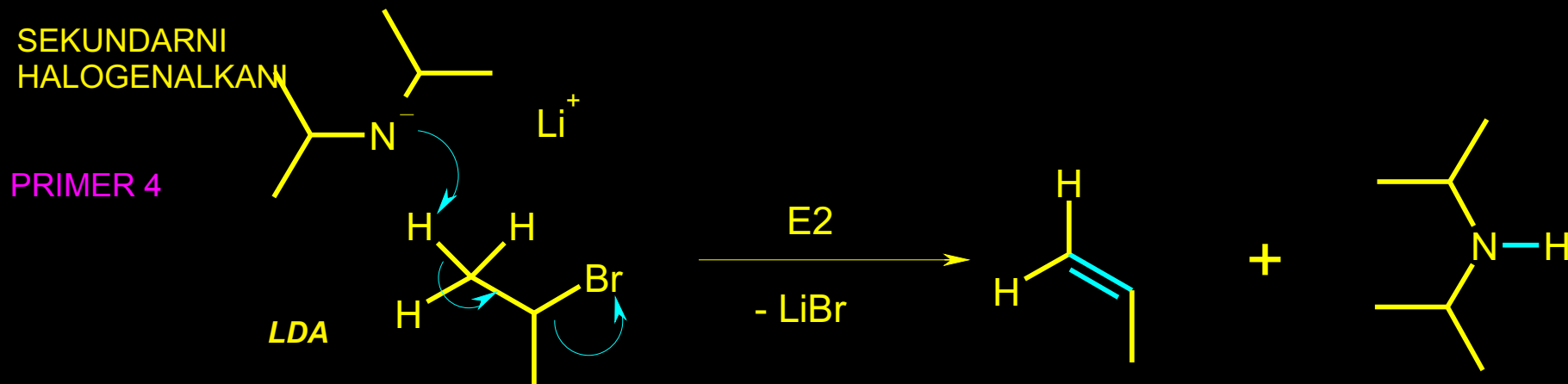
LDA= LITIJUM DI-IZO-PROPIL AMID

(ISTA REAKCIJA- 3D PRIKAZ)



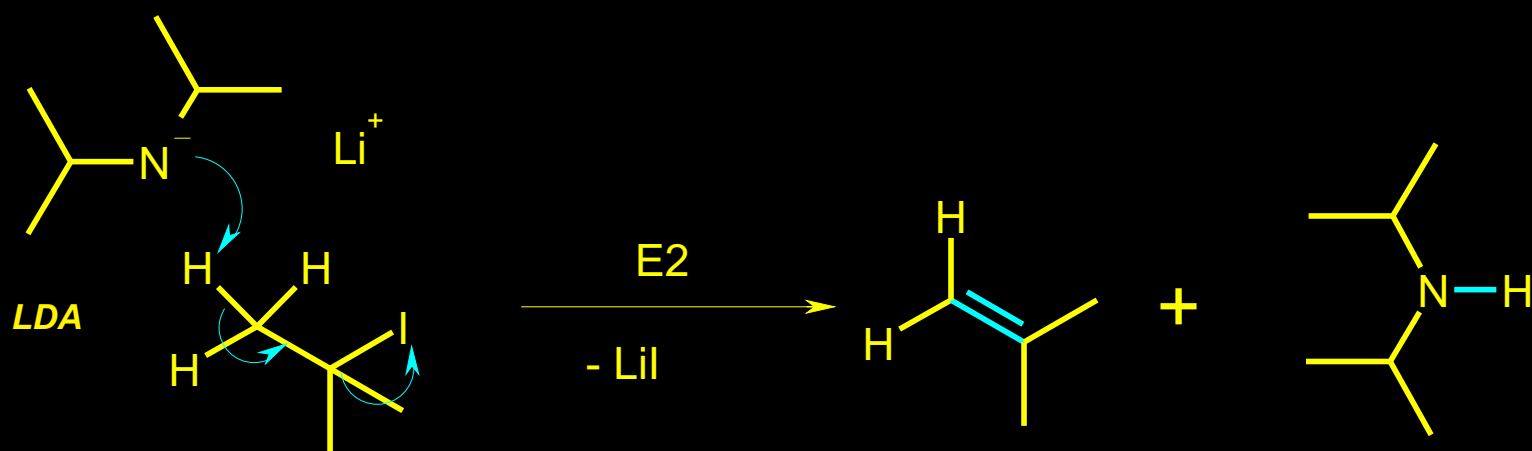
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)



TERCIJERNI HALOGENALKANI

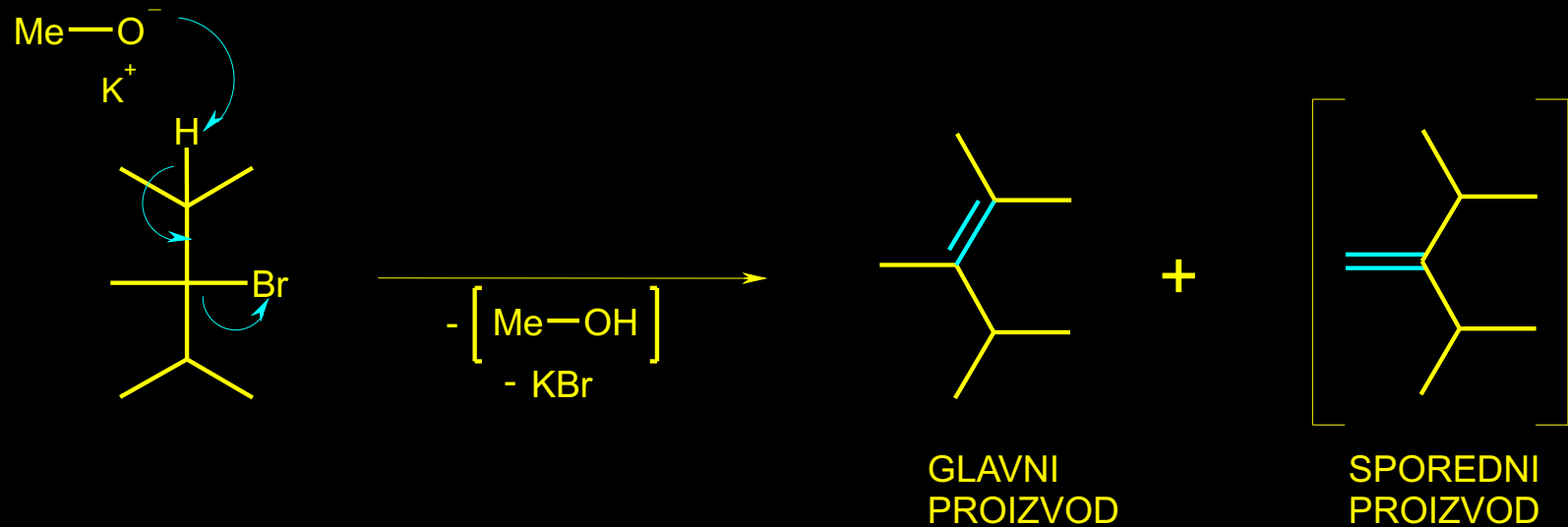
PRIMER 5



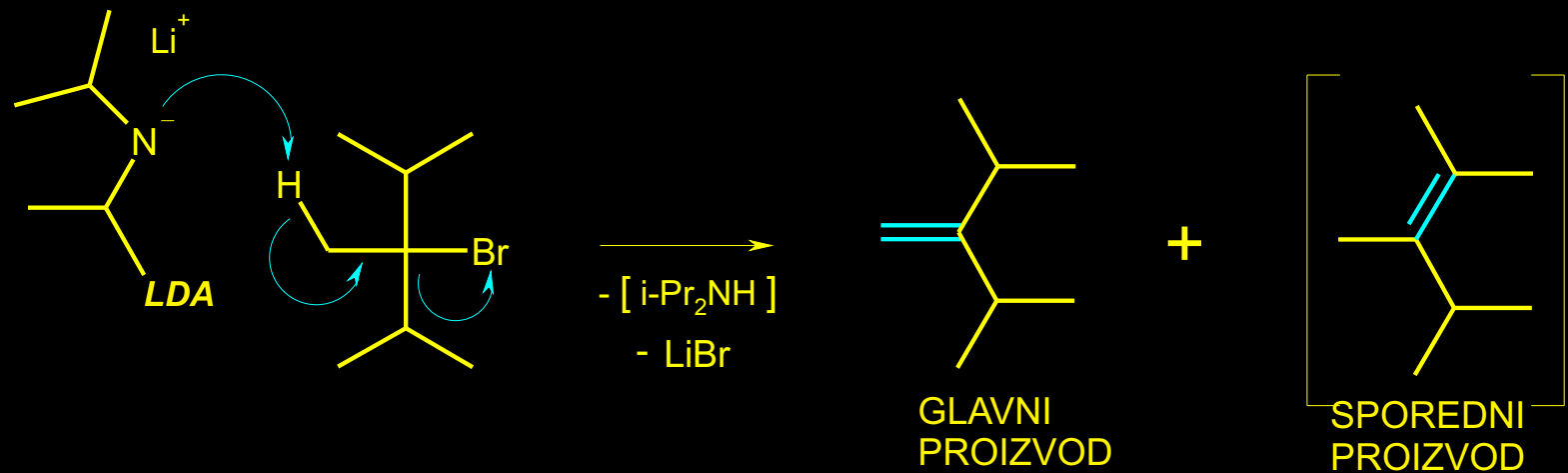
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)

REGIOSELEKTIVNOST ELIMINACIJE. IZ POJEDINIHALOGENALKANA E2 ELIMINACIJOM MOGU DA POSTANU DVA RAZLIČITA, REGIOIZOMERNA ALKENA. **PRIMER A:** VIŠE SUPSTITUISANI ALKENI SU TERMODINAMIČKI STABILNIJI, A POSTAJU KADA BAZE NISU VOLUMINOZNE (BAZA JE METOKSID). **PRIMER B:** MANJE SUPSTITUISANI ALKENI SU TERMODINAMIČKI MANJE STABILNIJI, ALI POSTAJU BRŽE KADA SU BAZE JAKO VOLUMINOZNE (BAZA JE **LDA**).

PRIMER A**PRIMER B**

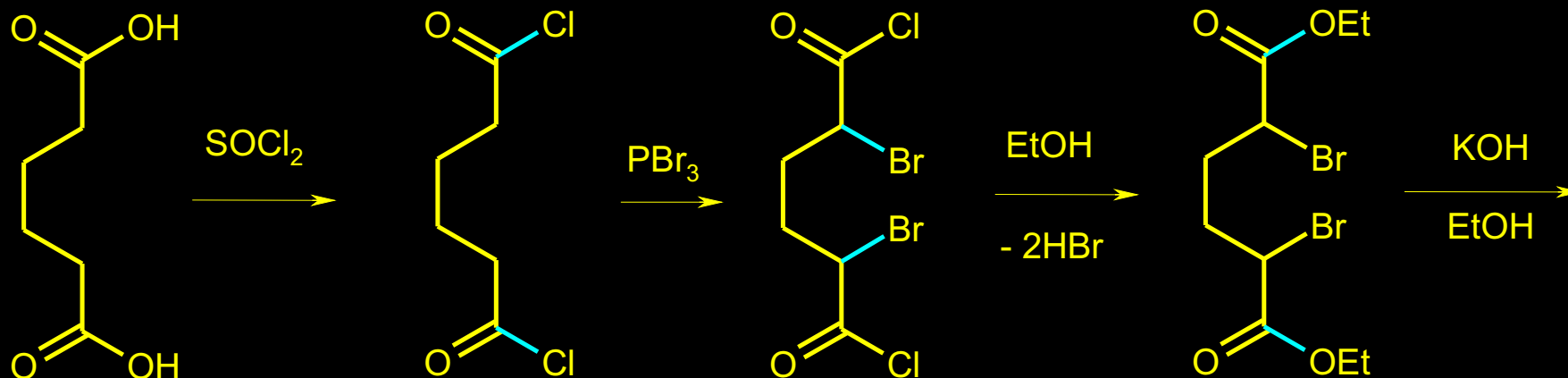
LDA=
LITIJUM
DI-IZO-PROPIL AMIN





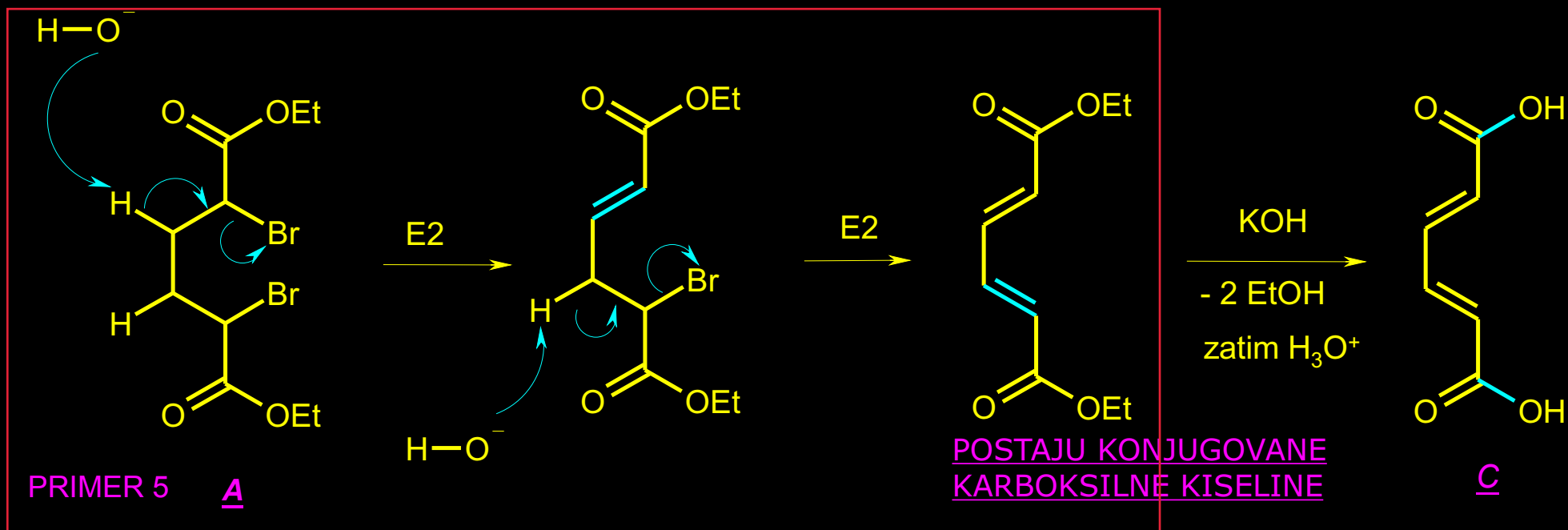
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)



α-HALOGENOVANJE KARBOKSILNIH KISELINA (HELL-VOLHARD-ZELINSKY)

PRIMER 5



PRIMER 5 A

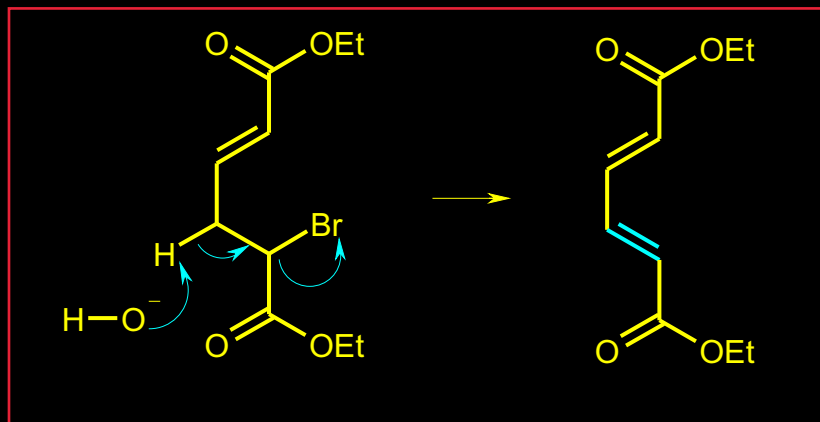
POSTAJU KONJUGOVANE KARBOKSILNE KISELINE

C

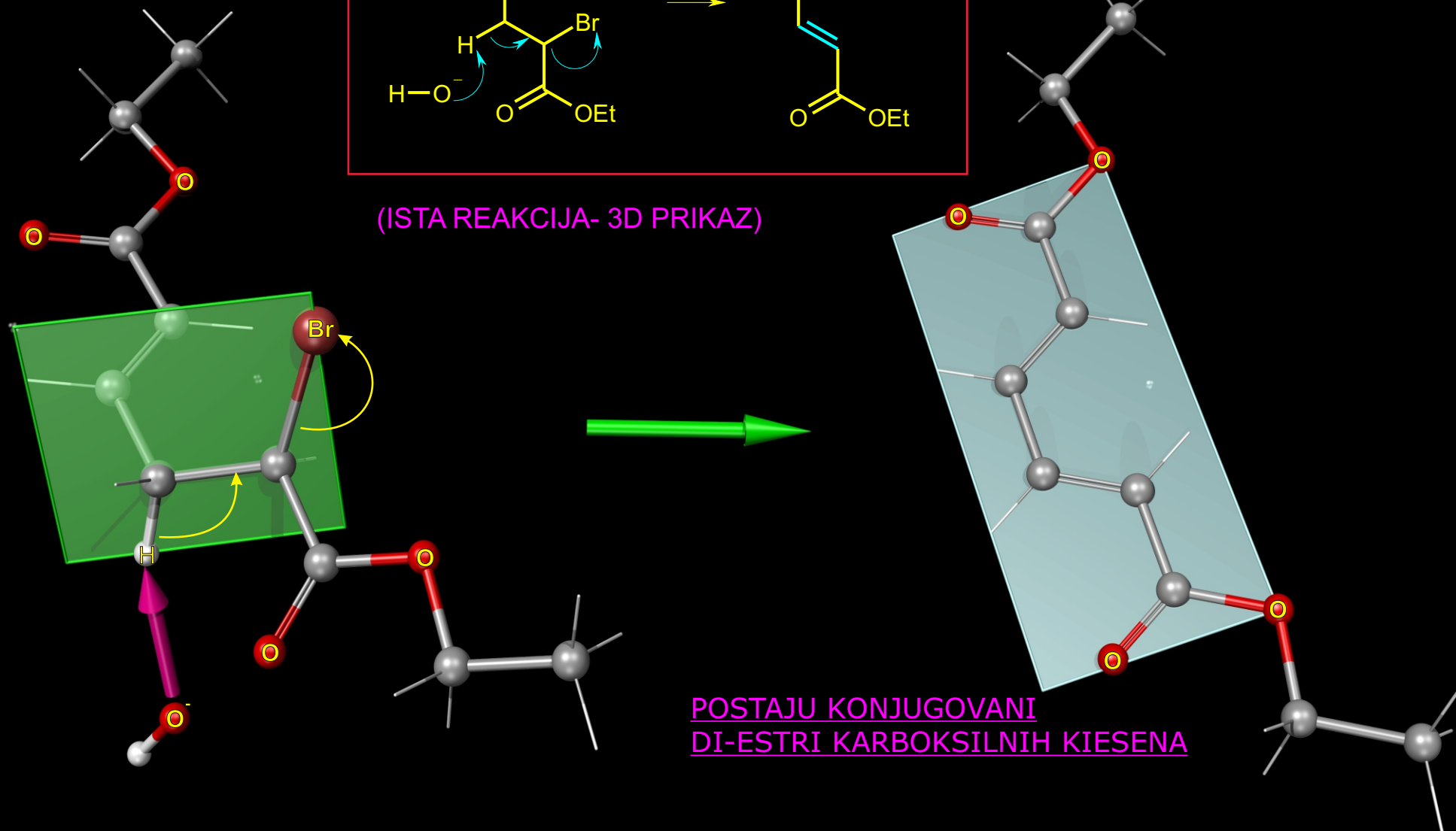
B

VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)



(ISTA REAKCIJA- 3D PRIKAZ)



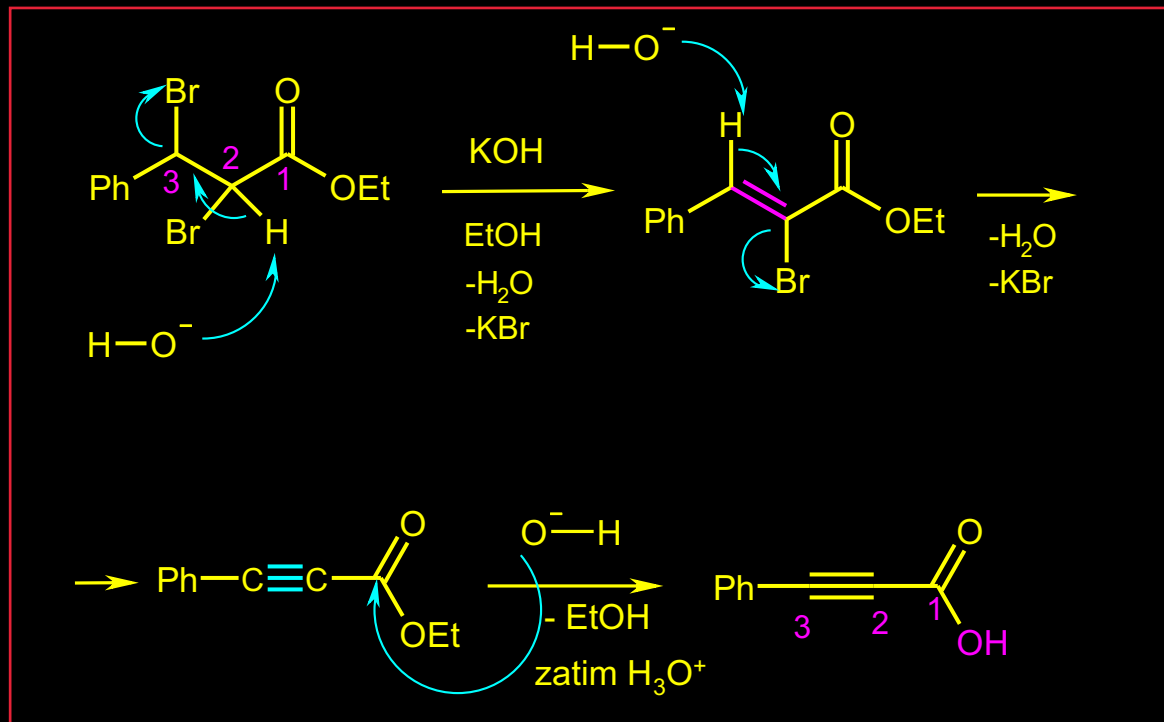
POSTAJU KONJUGOVANI
DI-ESTRI KARBOKSILNIH KISENA



VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)

PRIMER 6

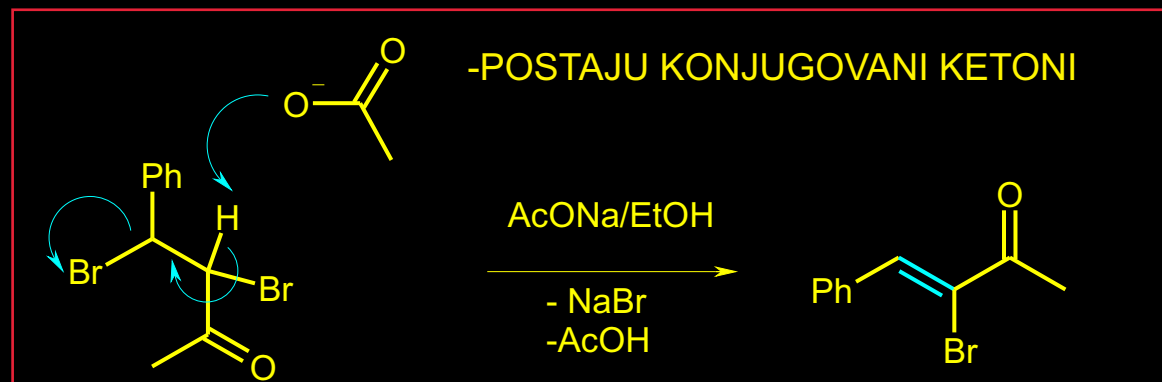


DVOSTRUKA ELIMINACIJA 2,3-DI-HALOGEN-ESTARA KARBOKSILNIH K. -
-POSTAJU KONJUGOVANJE ALKINIL KARBOKSILNIE K.

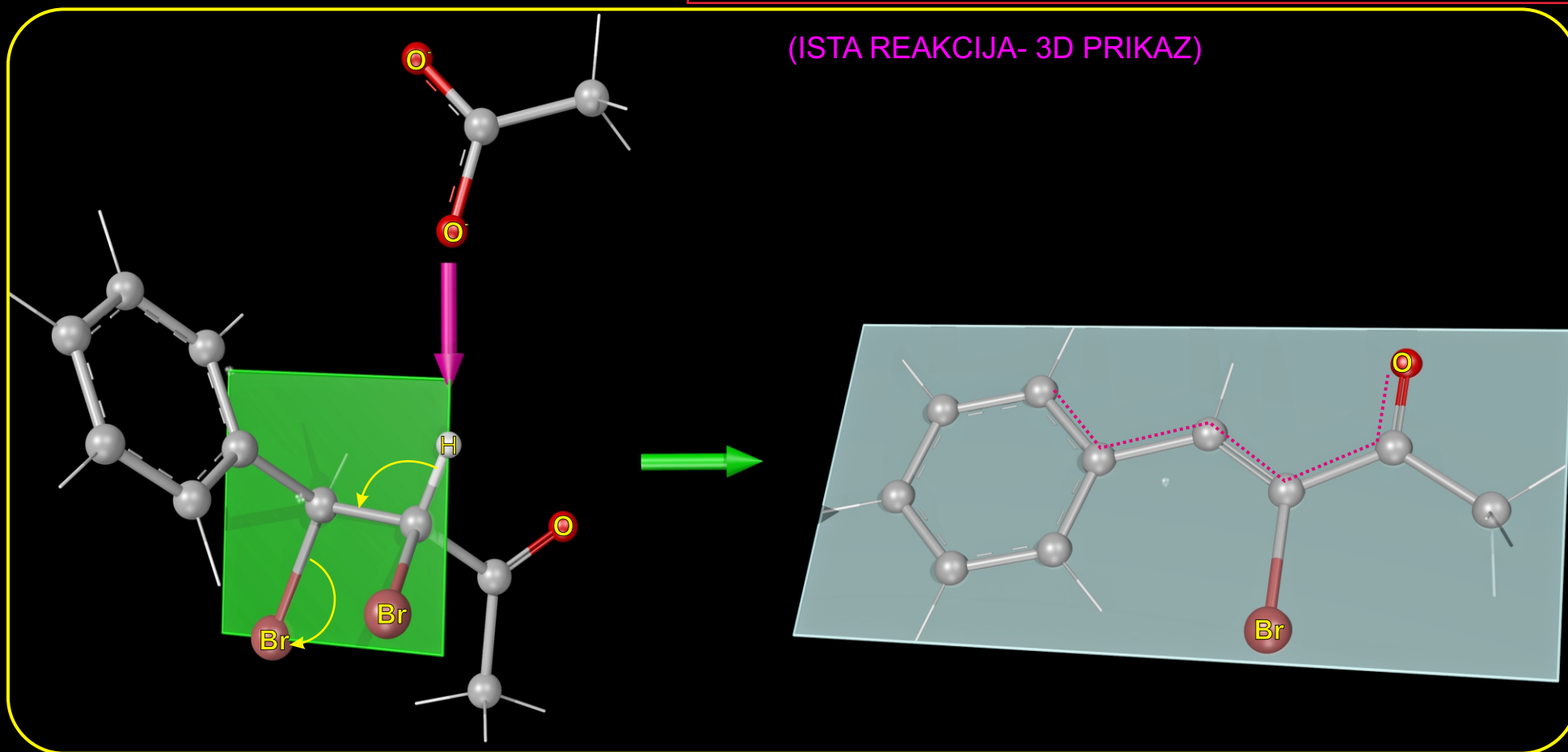
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

PRIMER 7

B. DEHIDROHALOGENOVANJE
HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2
MEHANIZAM)



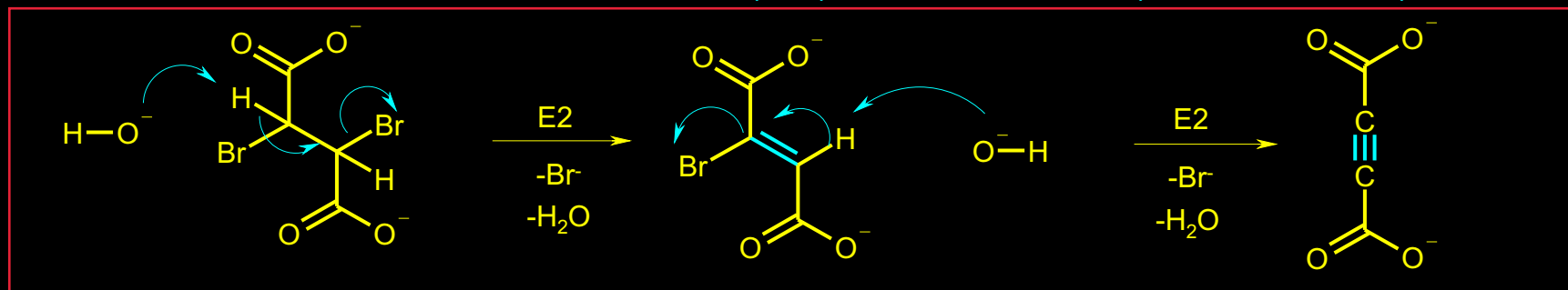
(ISTA REAKCIJA- 3D PRIKAZ)



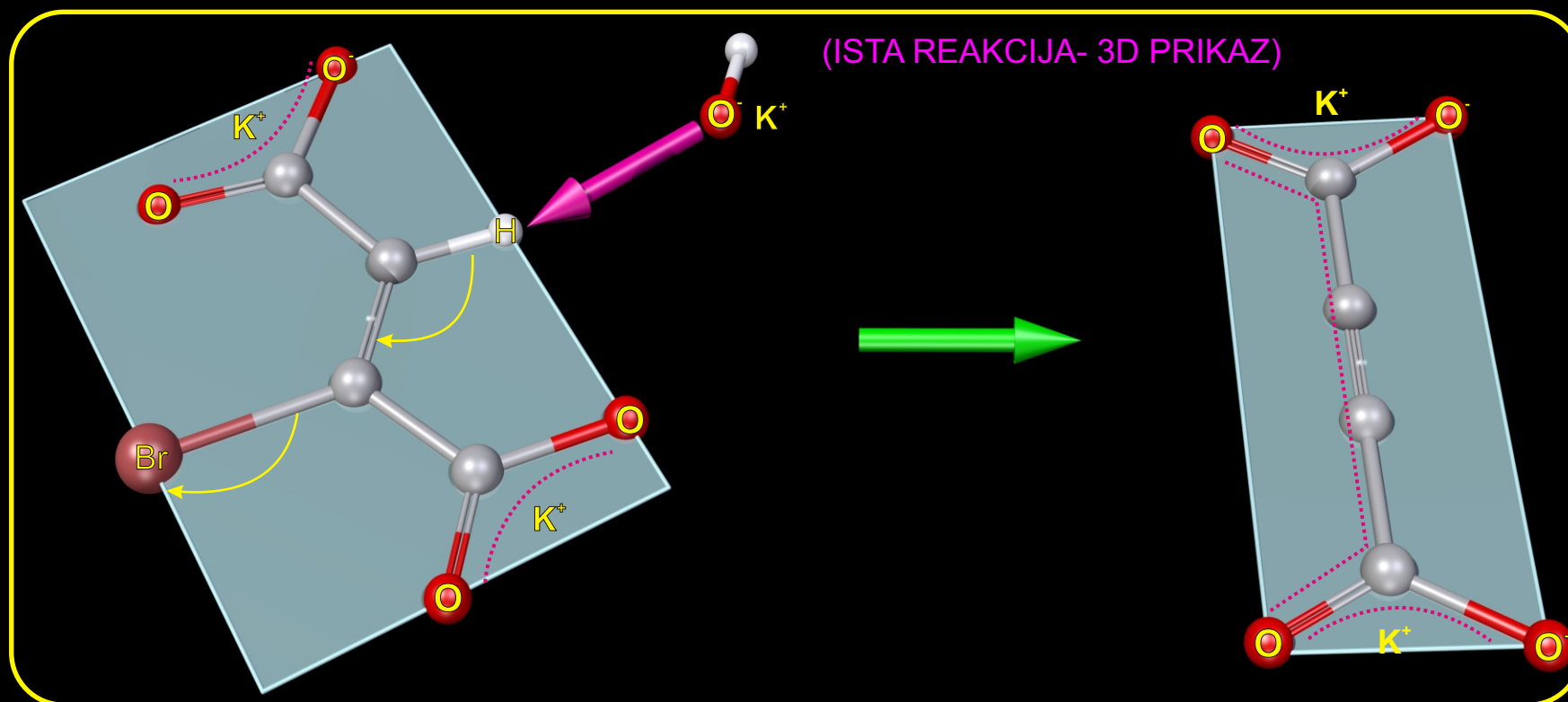
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)

PRIMER 8

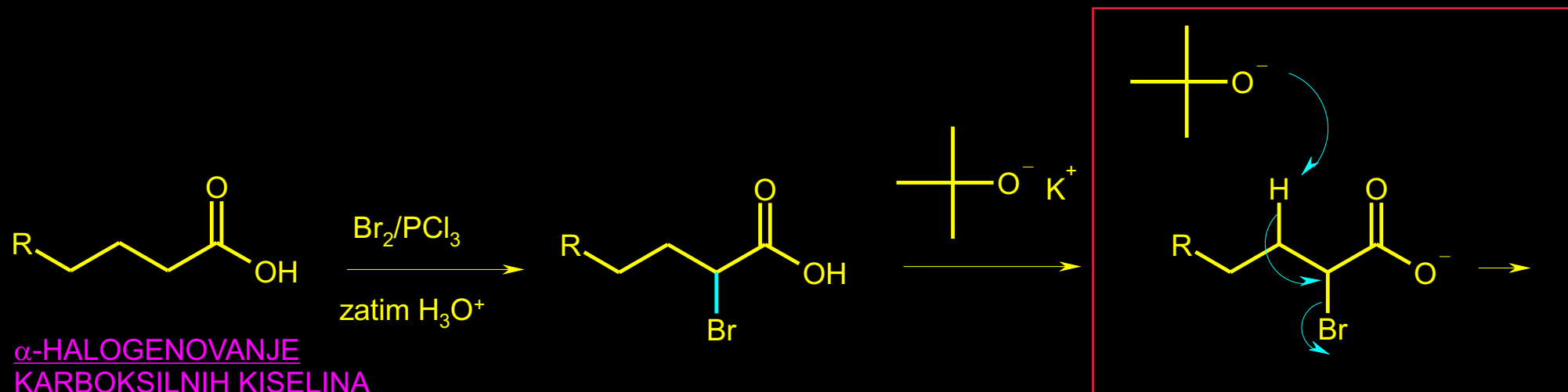


-POSTAJU KONJUGOVANE ALKINIL DI- KISELINE.

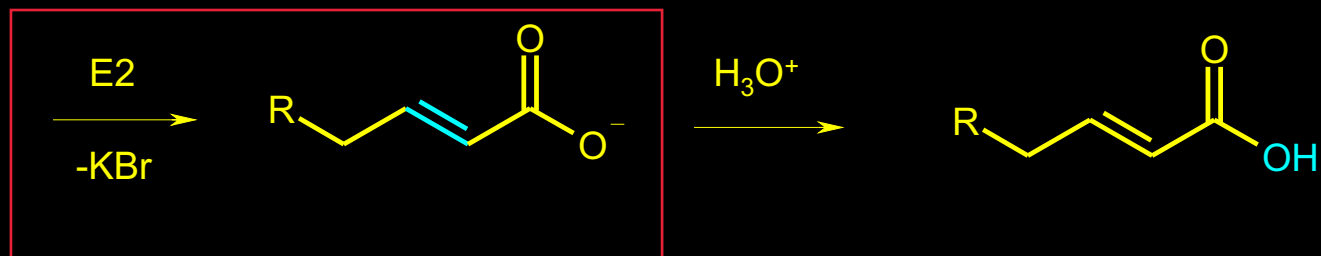


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)



α -HALOGENOVANJE
KARBOKSILNIH KISELINA
(HELL-VOLHARD-ZELINSKY)



PRIMER 9

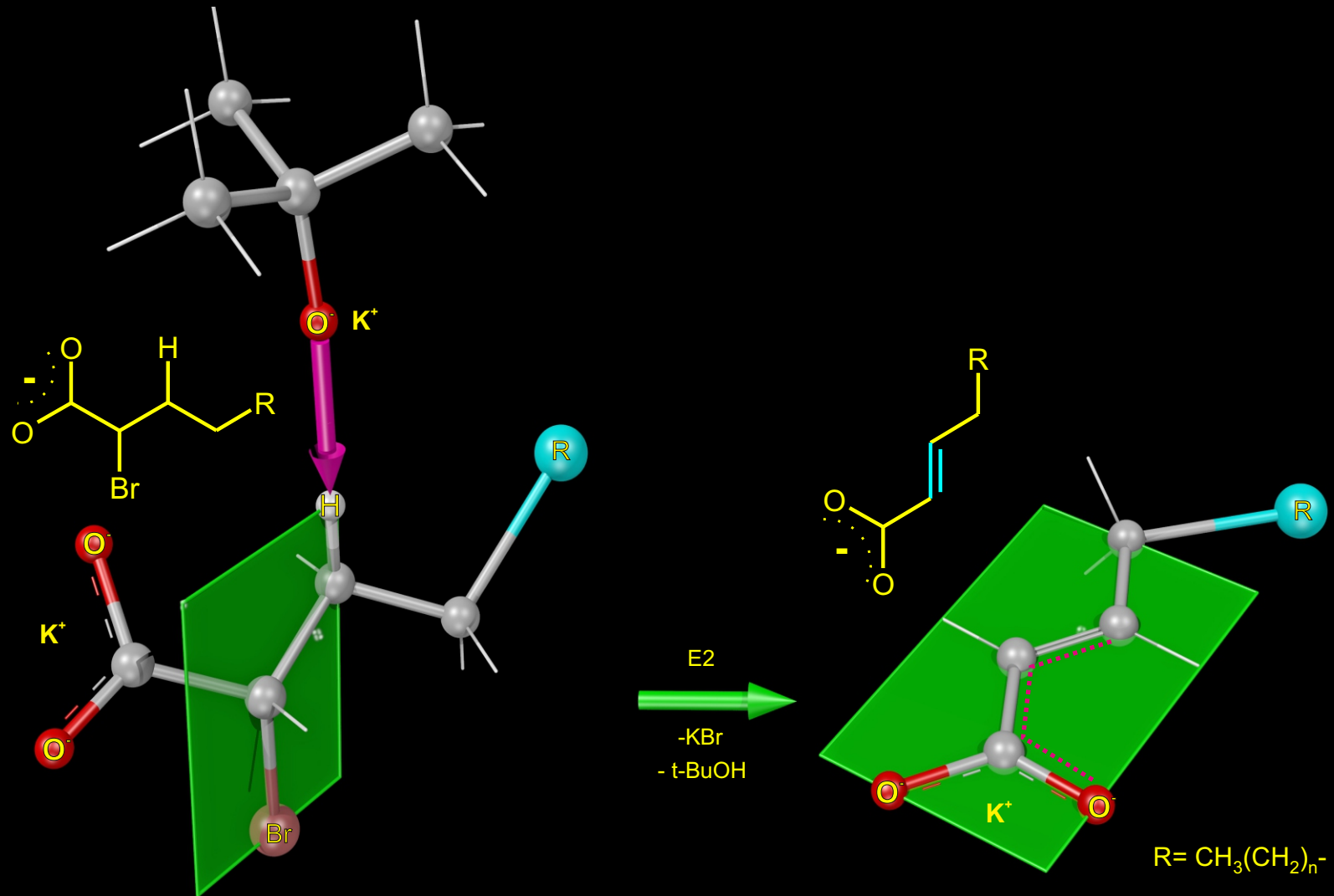
$\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$

POSTAJU KONJUGOVANE
KARBOKSILNE KISELINE

VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MECHANIZAM)

REAKCIJA SA PRETHODNE STRANE - 3D PRIKAZ)

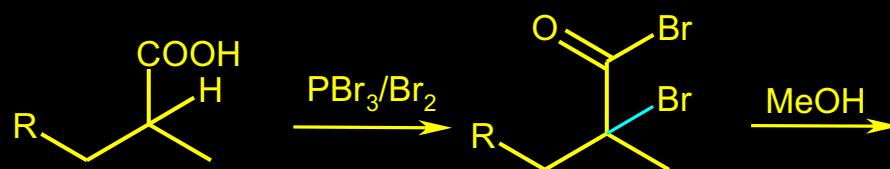


POSTAJU KONJUGOVANE KARBOKSILNE KISELINE

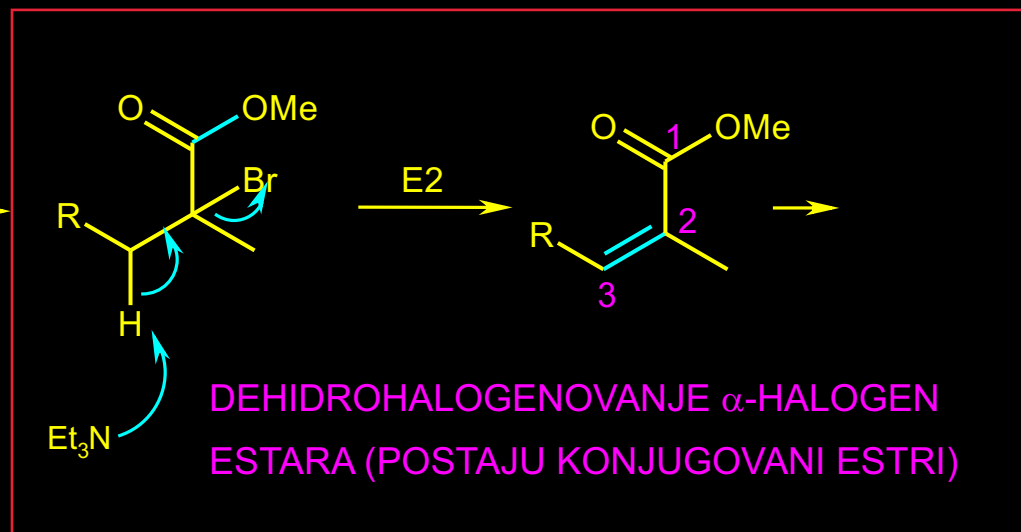
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)

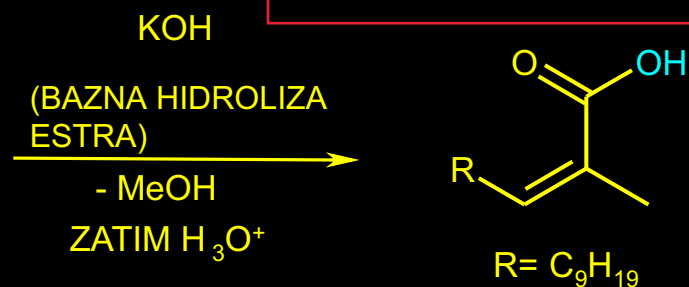
PRIMER 10



α -HALOGENOVANJE
KARBOKSILNIH KISELINA
(HELL-VOLHARD-ZELINSKY)



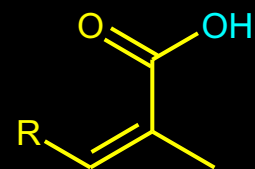
DEHIDROHALOGENOVANJE α -HALOGEN
ESTARA (POSTAJU KONJUGOVANI ESTRI)



KOH
(BAZNA HIDROLIZA
ESTRA)

- MeOH

ZATIM H₃O⁺



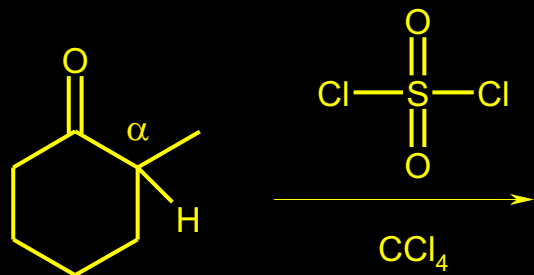
R = C₉H₁₉



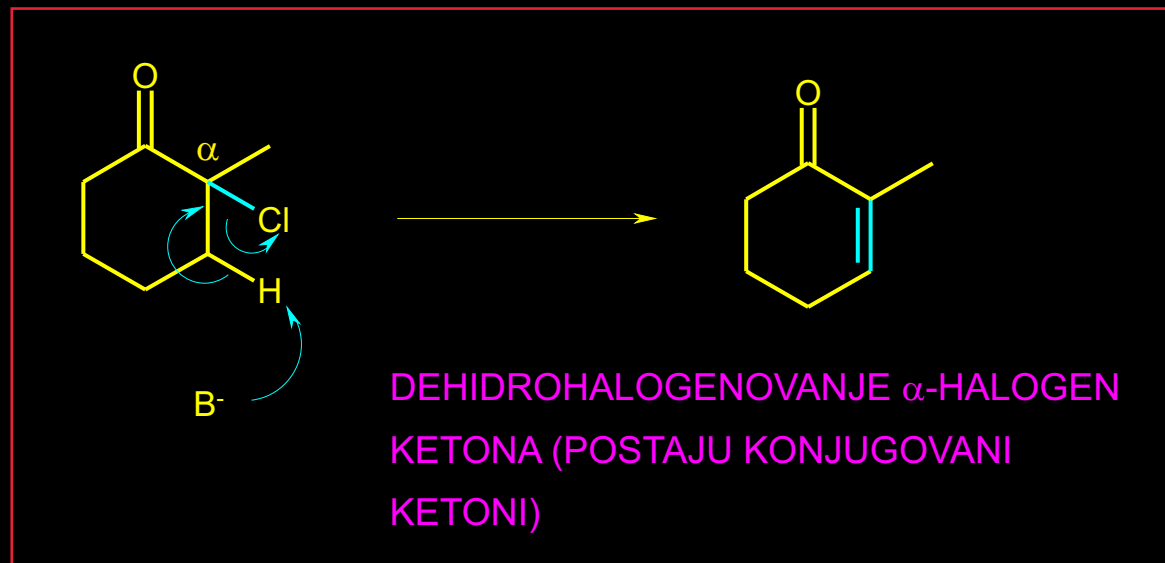
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)

PRIMER 11

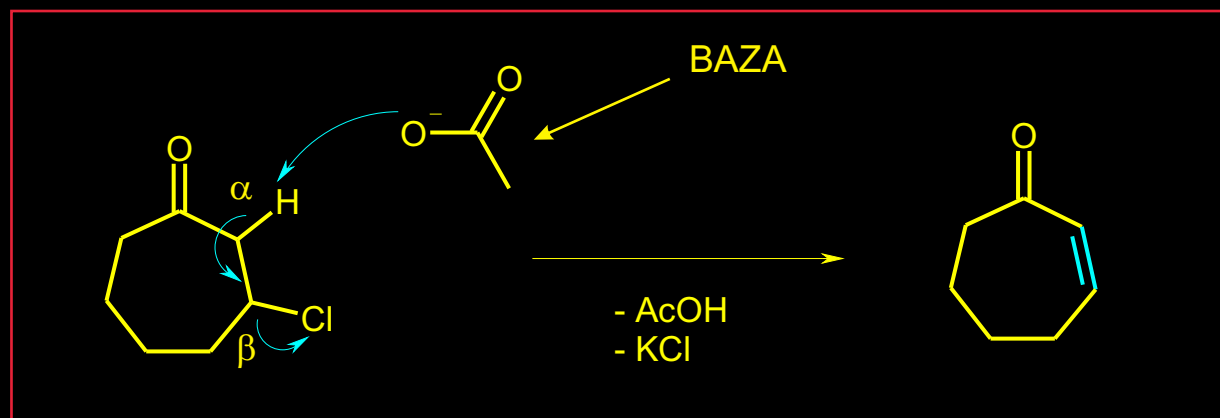


α-HALOGENOVANJE
KETONA (BROMOVANJE ILI
HLOOROVANJE)



DEHIDROHALOGENOVANJE β-HALOGEN KETONA (POSTAJU KONJUGOVANI KETONI)

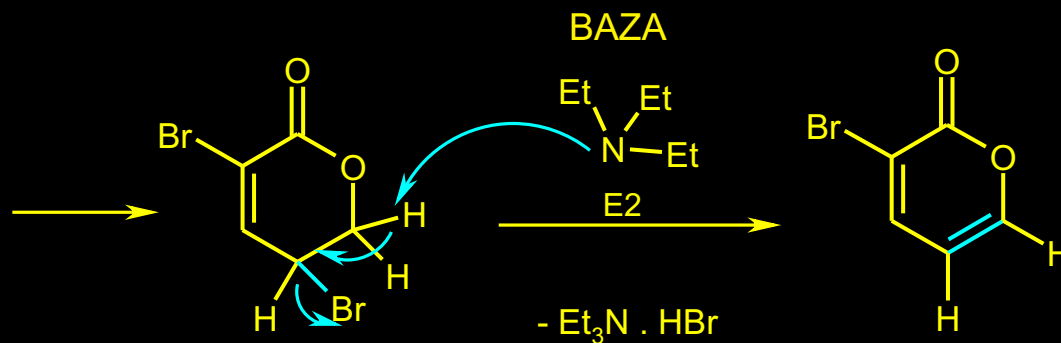
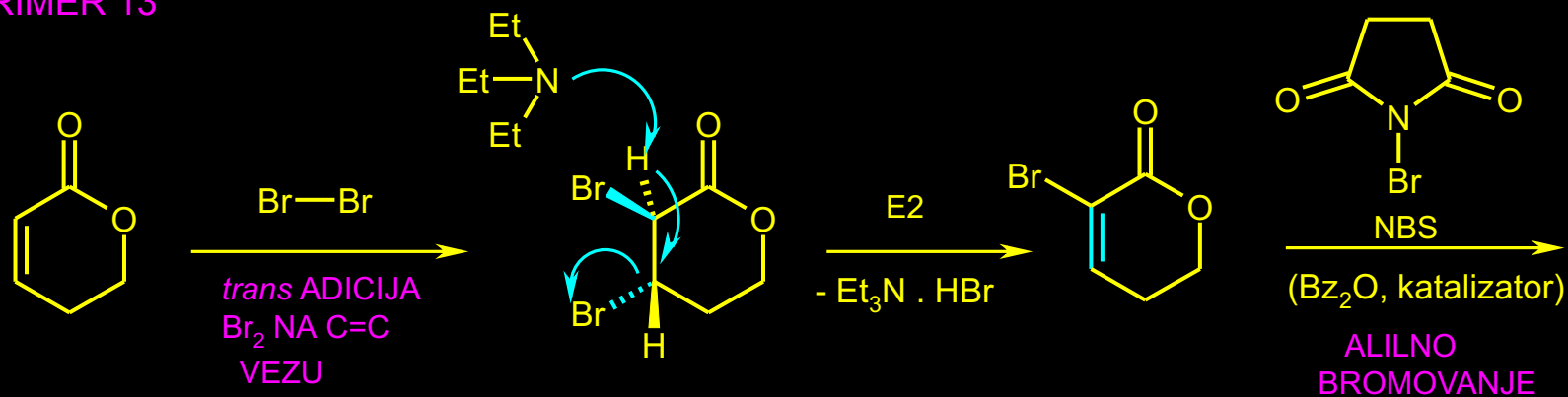
PRIMER 12



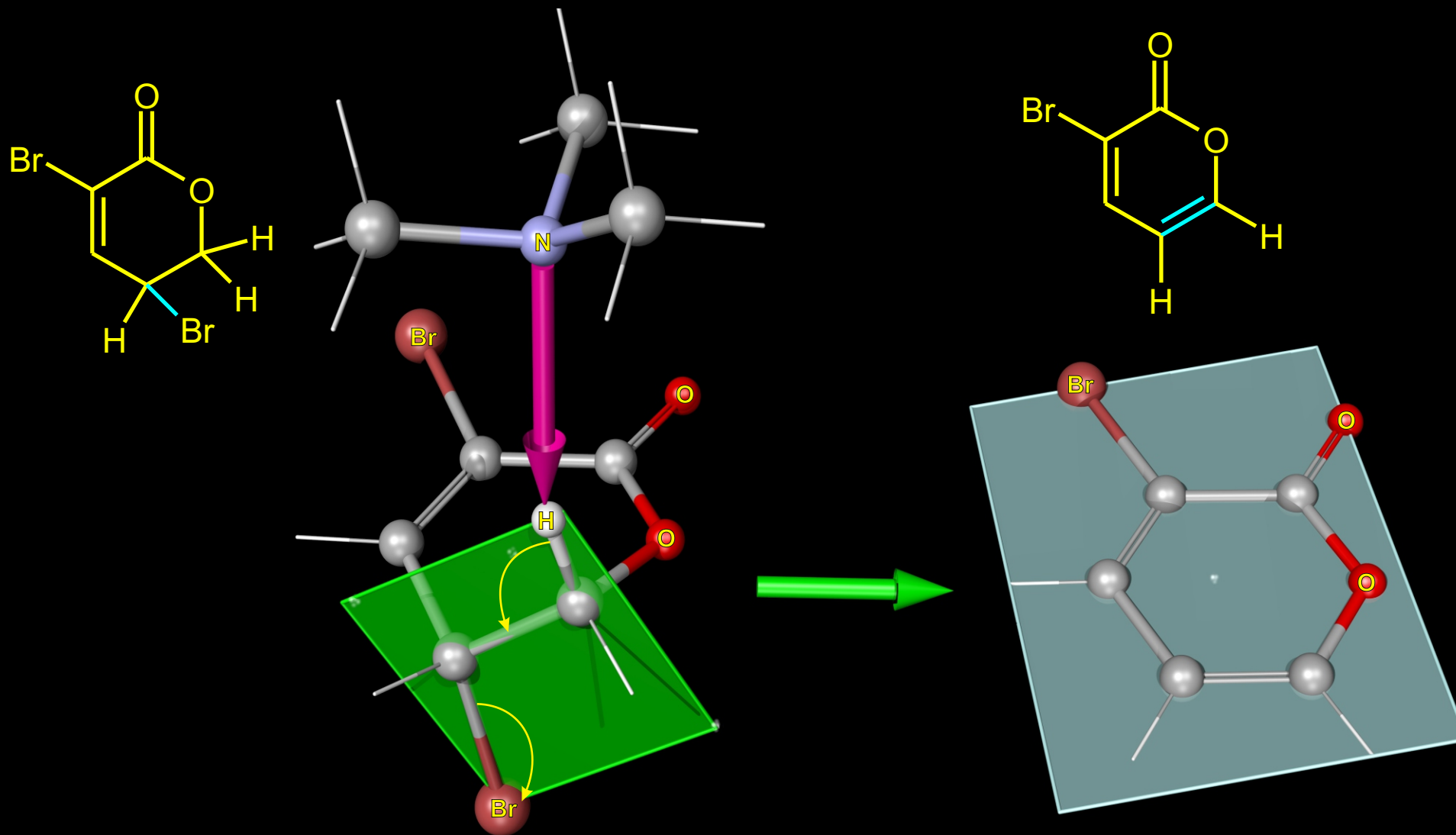
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)

PRIMER 13



VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE
B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)
(REAKCIJA SA PRETHODNE STRANE- 3D PRIKAZ)

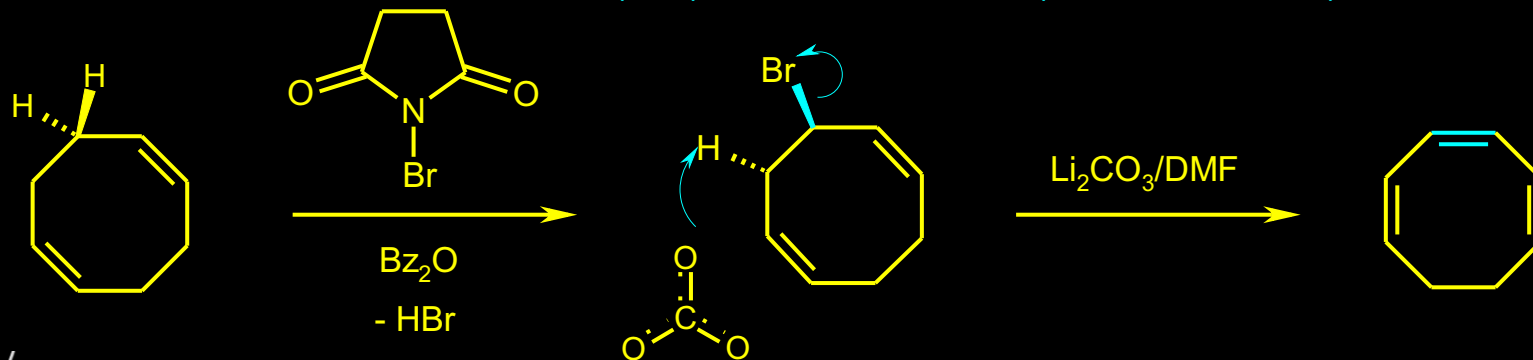




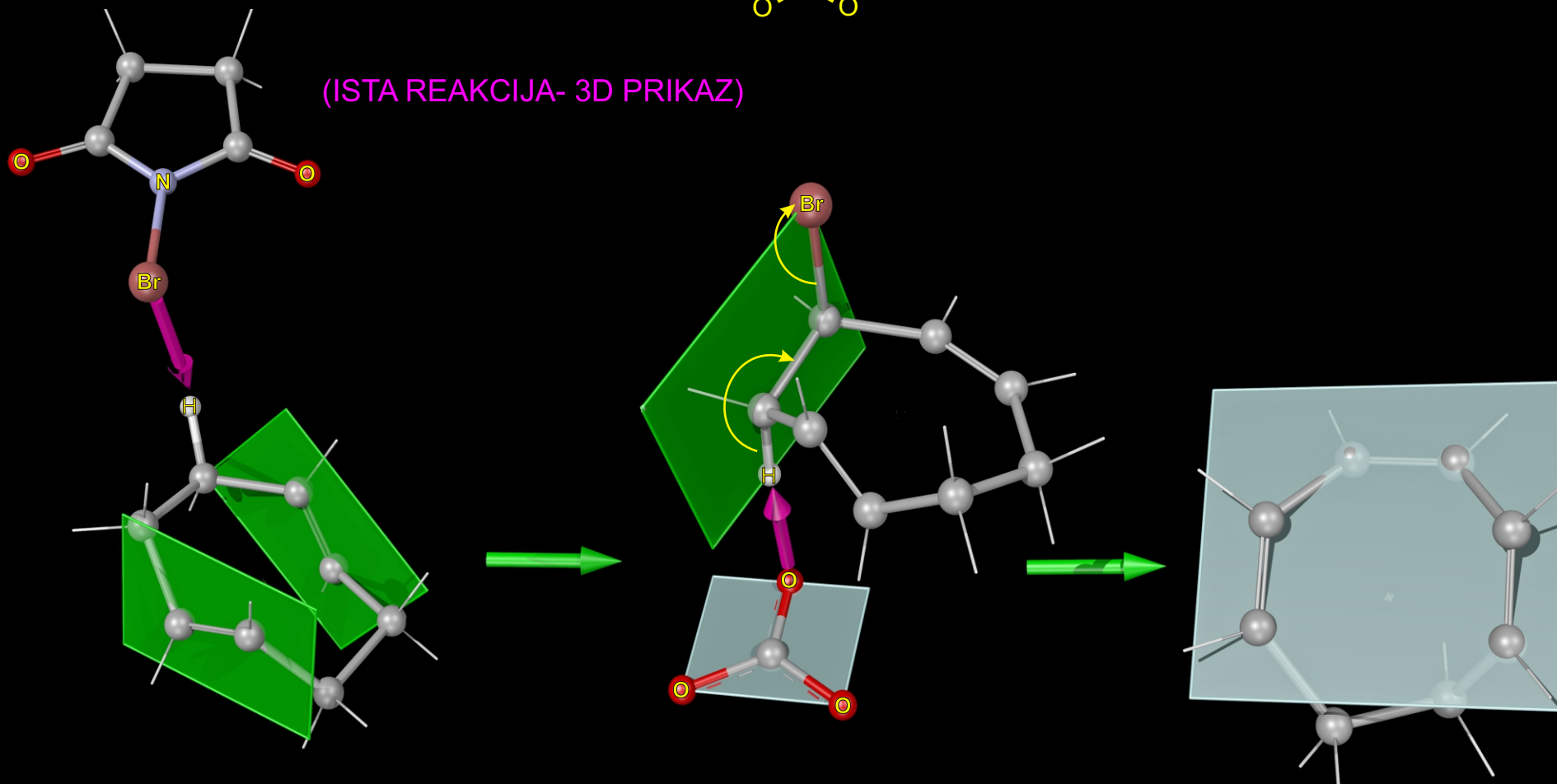
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)

PRIMER 14



(ISTA REAKCIJA- 3D PRIKAZ)

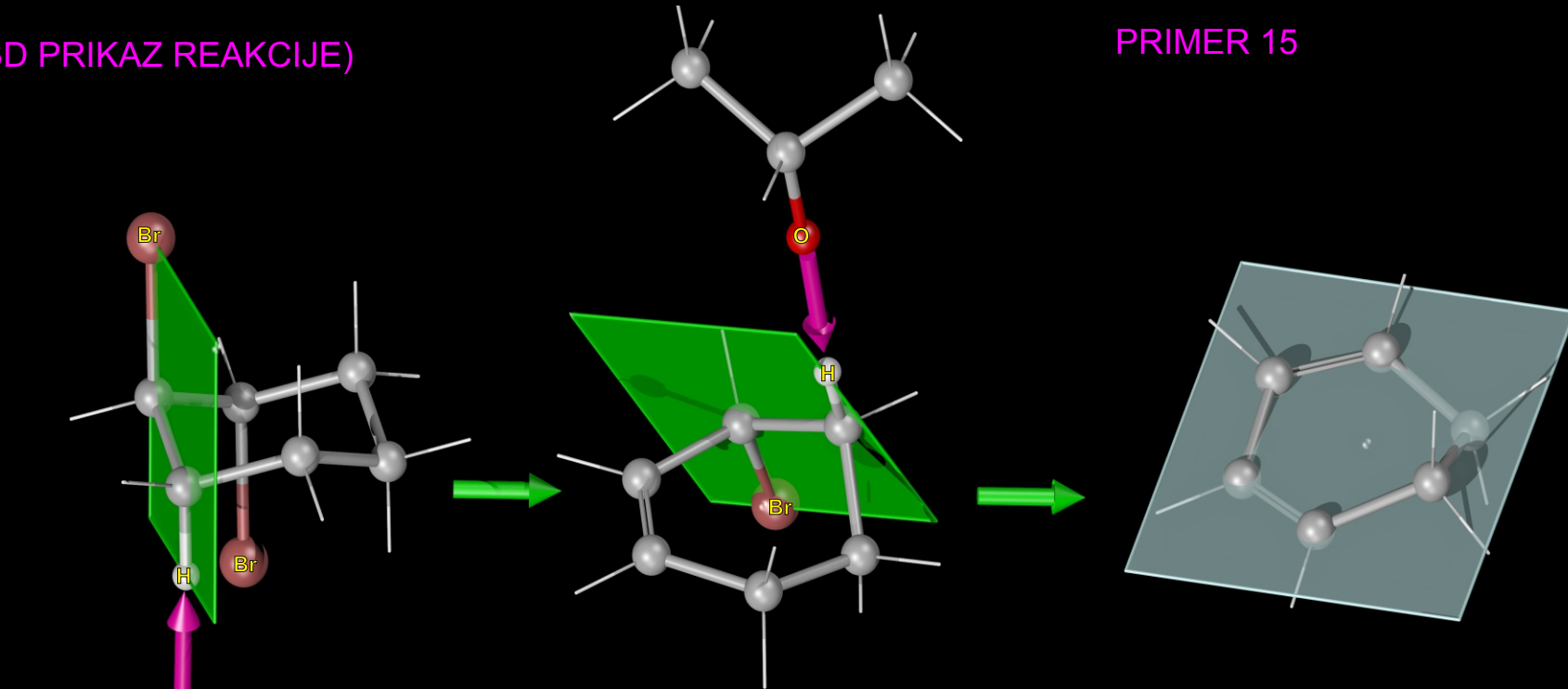


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

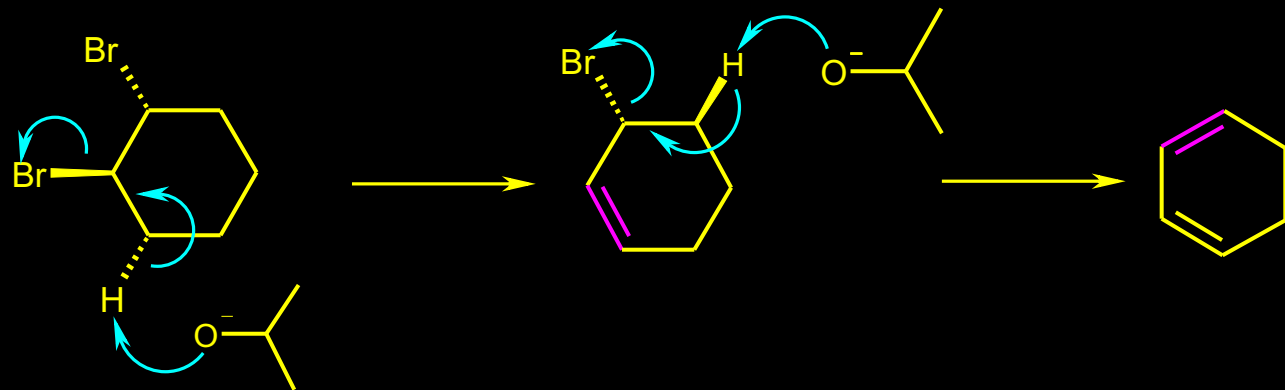
B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)

(3D PRIKAZ REAKCIJE)

PRIMER 15



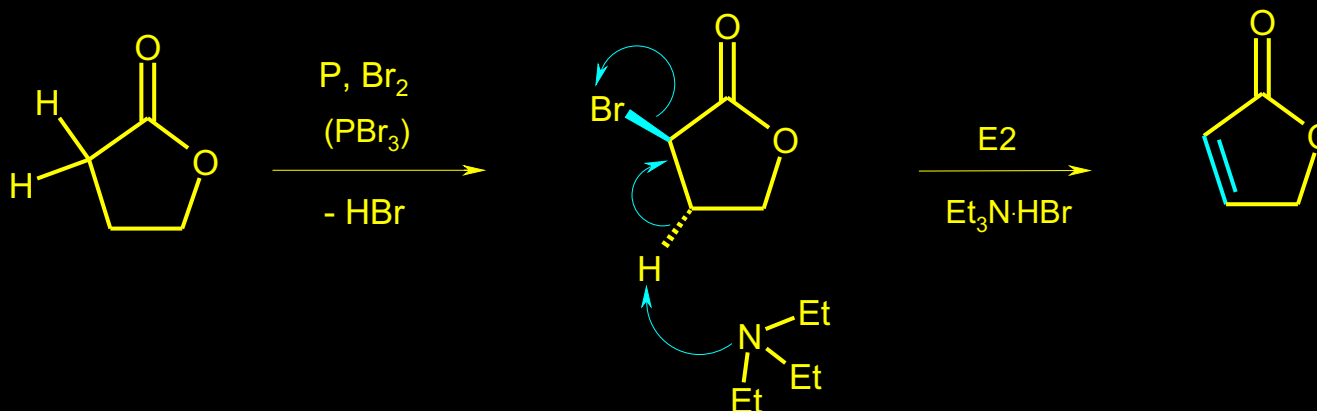
(ISTA REAKCIJA - 2D PRIKAZ)



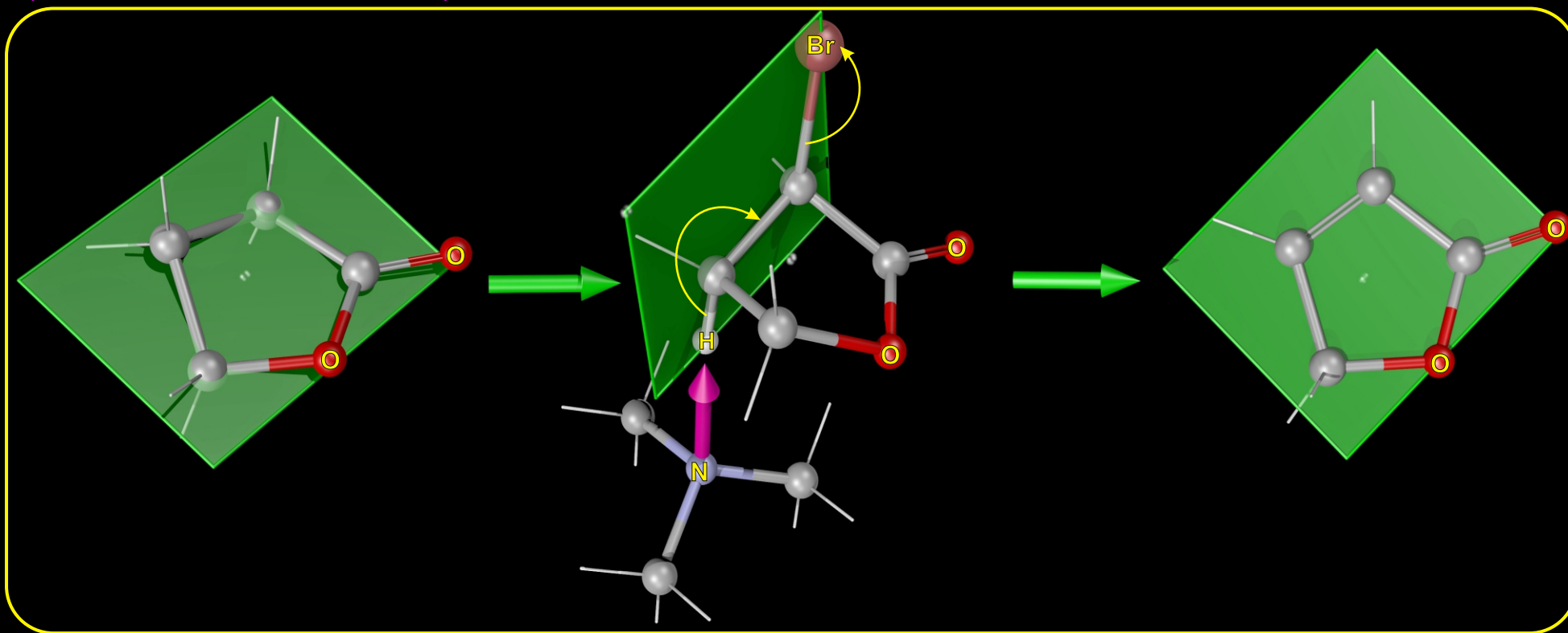
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MECHANIZAM)

PRIMER 16

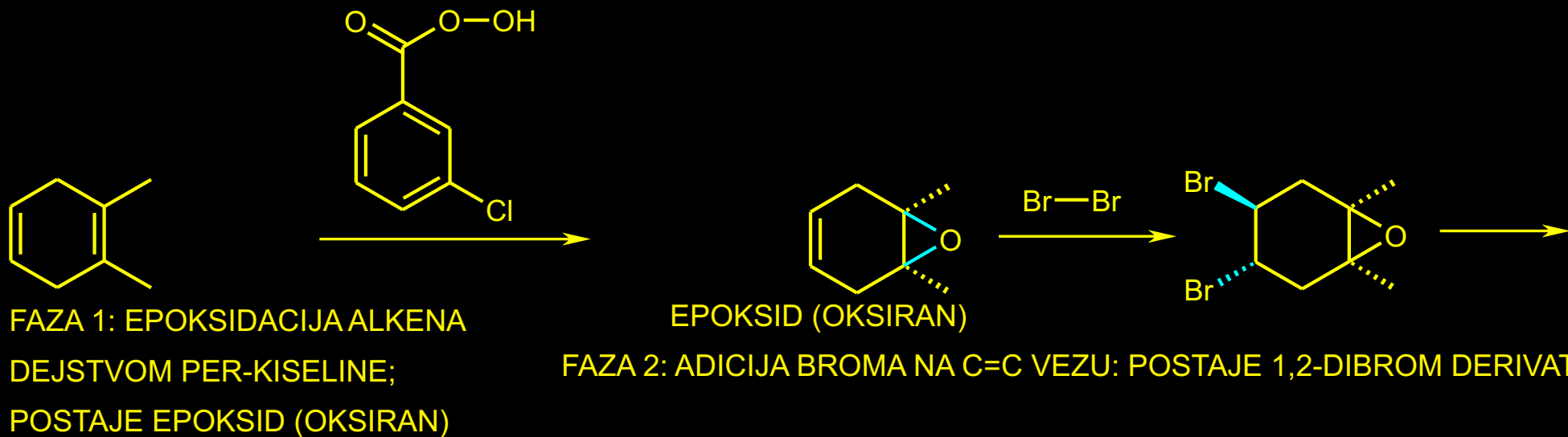


(ISTA REAKCIJA - 3D PRIKAZ)

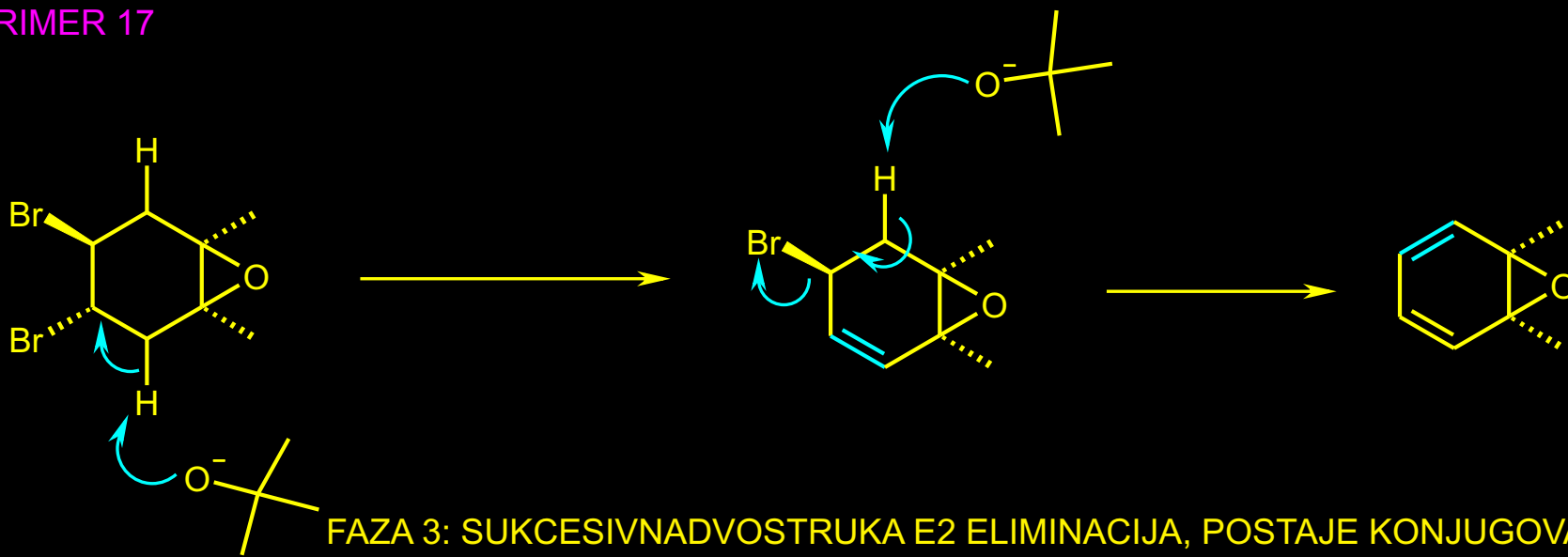


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)



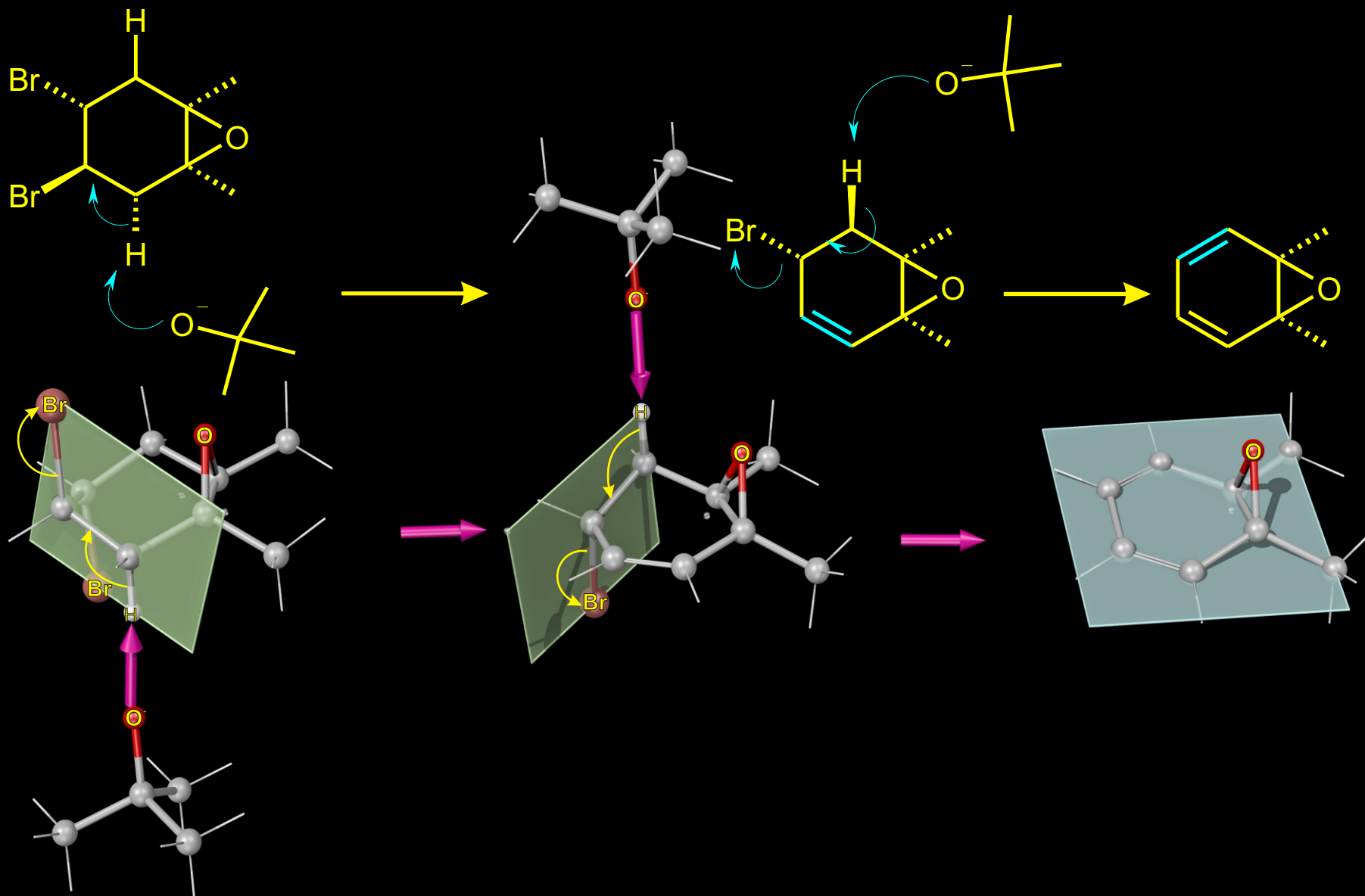
PRIMER 17



VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)

(REAKCIJA SA PRETHODNE STRANE - 3D PRIKAZ)



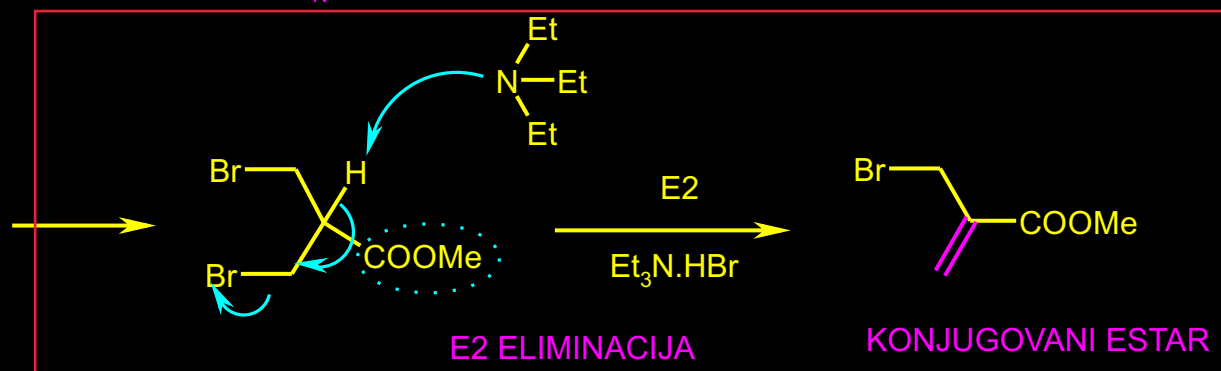
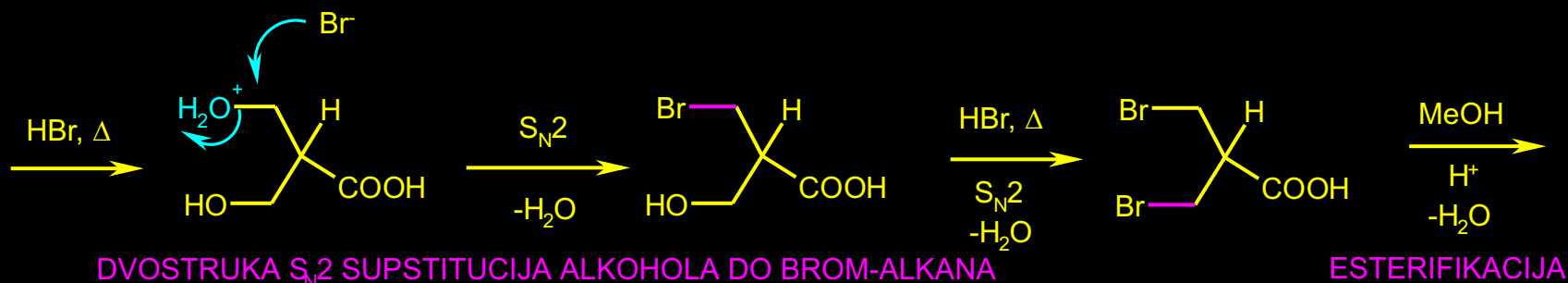
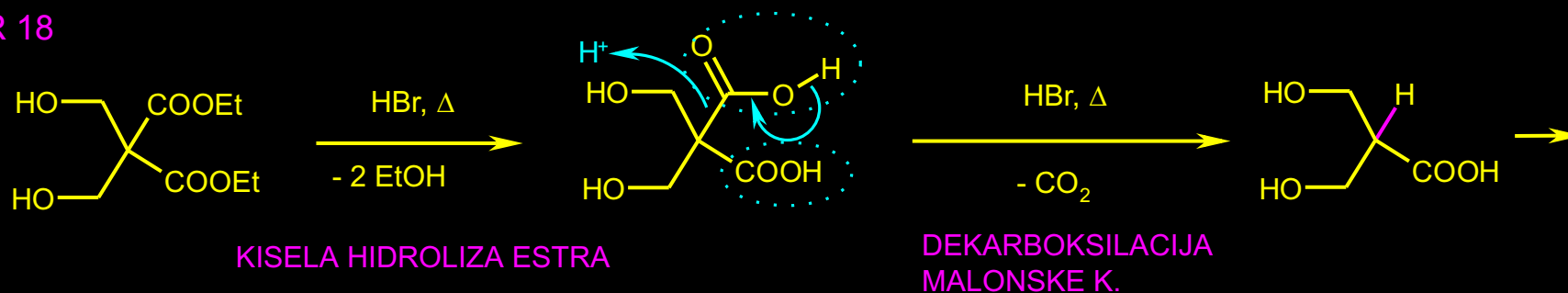


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)

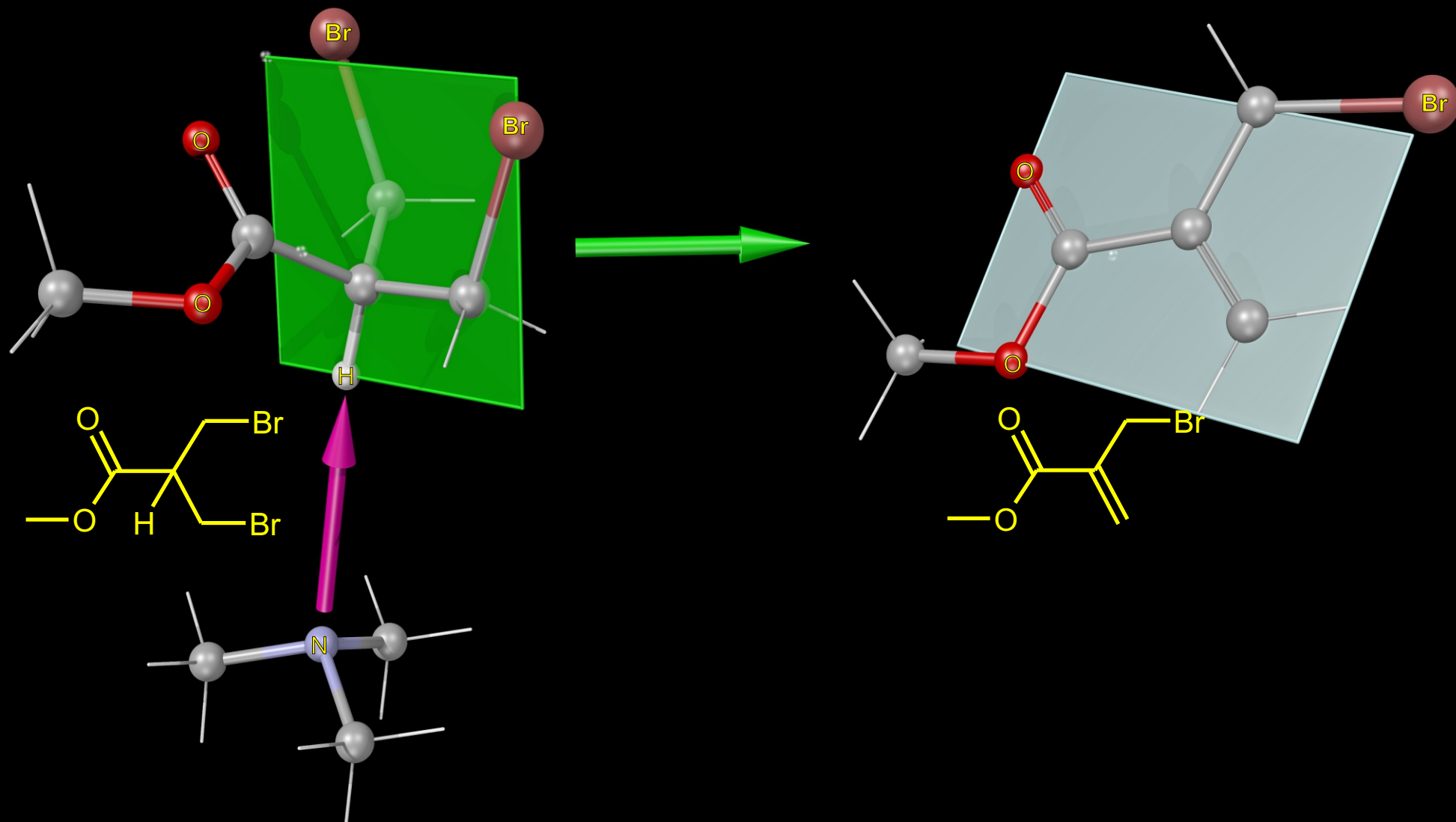
SLOŽENA SINTEZA U VIŠE FAZA. UKLJUČUJE: 1. KISELO-KATALIZOVANU HIDROLIZU ESTRA MALONSKE KISELINE. 2. KISELO-KATALIZOVANU DEKARBOKSILACIJU MALONSKE KISELINE (KARBOKSILNA DI-KISELINA) DO MONO-KARBOKSILNE KISELINE (ODLAZI CO_2). 3. DVOSTRUKU KISELO-KATALIZOVANU REAKCIJU $\text{S}_{\text{N}}2$ SUPSTITUCIJE ALKOHOLA DO BROM-ALKANA. 4. KISELO-KATALIZOVANU REAKCIJU ESTERIFIKACIJE SLOBODNE KARBOKSILNE K. DO ESTRA. 5. BAZNO KATALIZOVANU E2 ELIMINACIJU BROM-ALKANA DO ALKENA (ELIMINACIJA SE LAKO ODVIJA JER POSTAJE KONJUGOVANI, STABILNI ESTAR).

PRIMER 18



VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

(REAKCIJA SA PRETHODNE STRANE - 3D PRIKAZ POSLEDNJE FAZE)



VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA



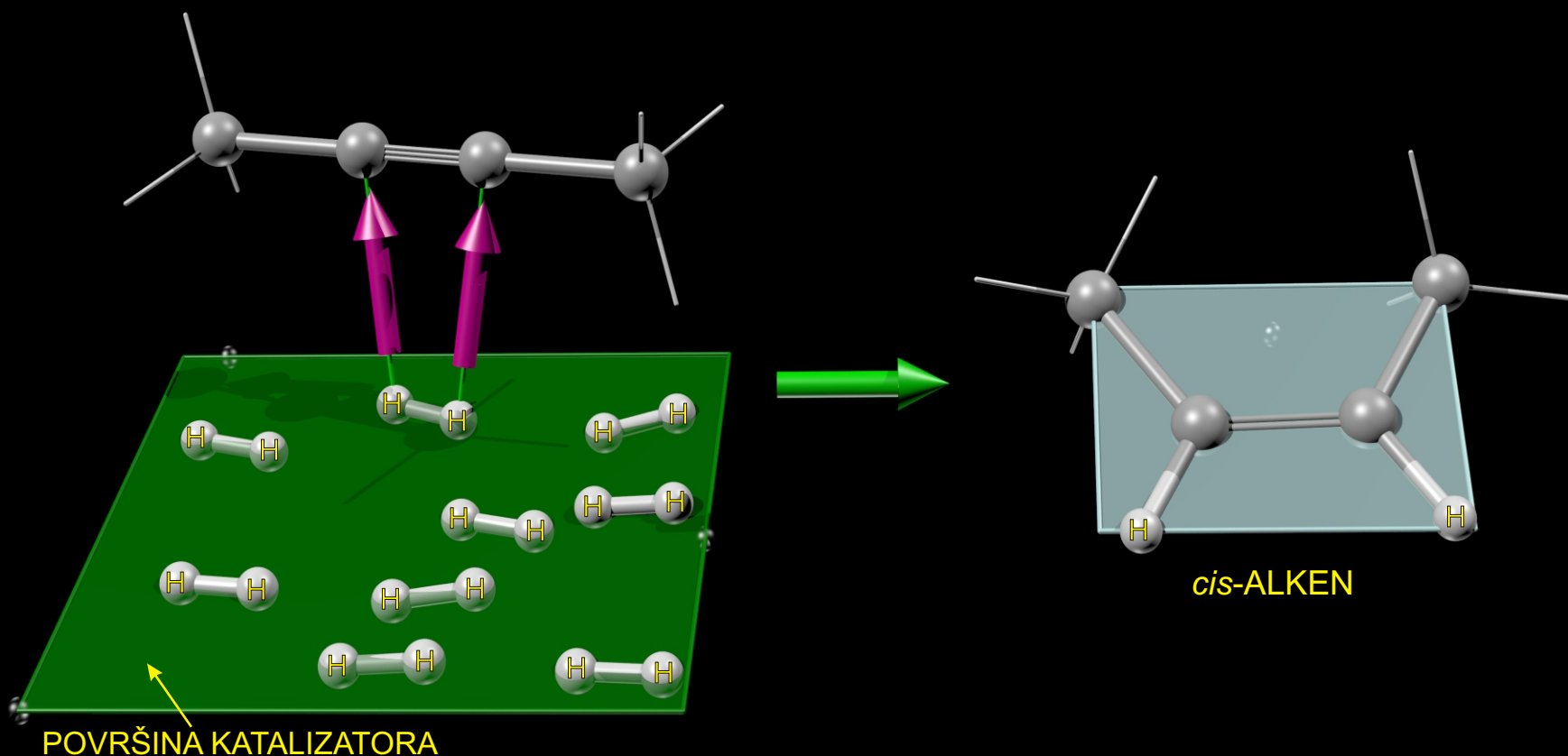
C. PARCIJALNA KATALITIČKA HIDROGENIZACIJA ALKINA DO *cis* ALKENA, ADICIJOM JEDNOG MOLA H₂, U PRISUSTVU POSEBNOG KATALIZATORA.

1. KATALITIČKA HIDROGENIZACIJA ALKINA - POSTAJANJE *cis* ALKENA

MOLEKULSKI VODONIK (H₂) NE REAGIJE SPONTANO SA π -ELEKTRONSKIM SISTEMIMA (C=C, C=O, C \equiv C, CN, BENZENOVO JEZGRO I DR).

MEĐUTIM, U PRISUSTVU POJEDINIH METALA U PRAHU (Pt, Pd, Ni, Co), VODONIK SE ADSORBUJE NA NJIHOVOJ POVRŠINI, PRI ČEMU SE AKTIVIRA I POSTAJE REAKTIVAN U ODNOSU NA p-ELEKTRONSKE SISTEME.

REAKCIJA ADICIJE MOLEKULSKOG VODONIKA NA p-ELEKTRONSKE SISTEME, U PRISUSTVU KATALIZATORA, NAZIVA SE KATALITIČKA HIDROGENIZACIJA I PREDSTAVLJA REDUKCIJU .



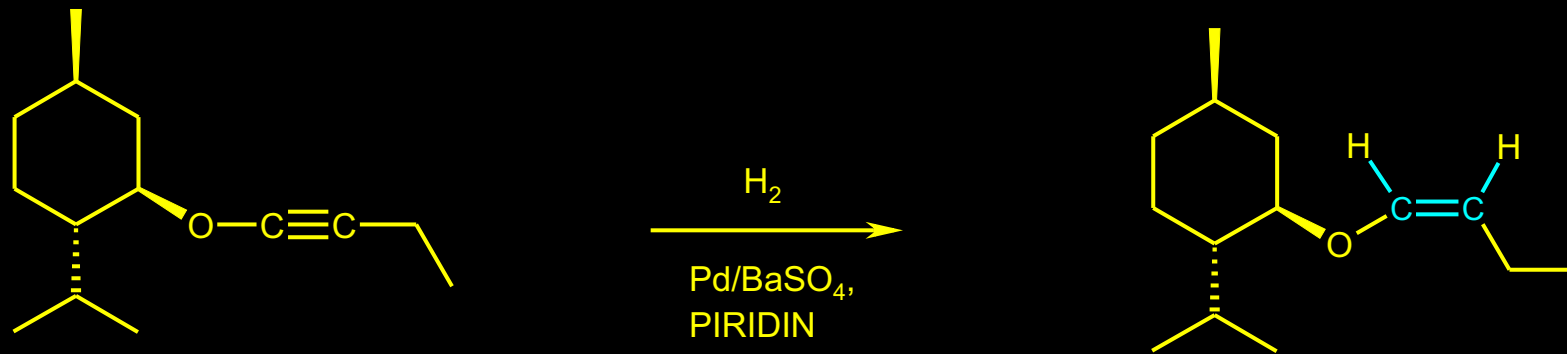
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

C. PARCIJALNA KATALITIČKA HIDROGENIZACIJA ALKINA DO *cis* ALKENA, ADICIJINOM JENOG MOLA H_2 , U PRISUSTVU POSEBNOG KATALIZATORA.

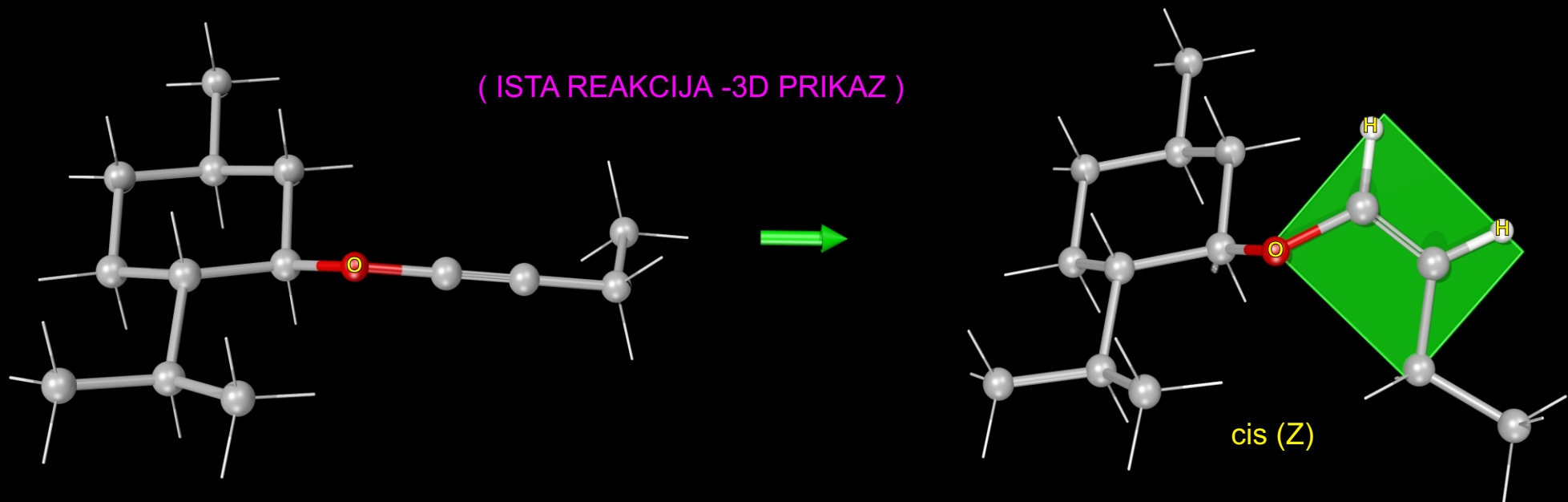


ZA SELEKTIVNU KATALITIČKU HIDROGENIZACIJU ALKINA DO *cis* ALKENA KORISTI SE POSEBAN, DELIMIČNO DEAKTIVIRAN, KATALIZATOR, ČIME SE IZBEGAVA POTPUNA HIDROGENIZACIJA DO ALKANA.

-KATALIZATOR, PO LINDLAR-U, SAS TOJI SE OD METALNOG PALADIJUMA, NANESENOG NA $CaCO_3$ U PRISUSTVU Pb^{2+} KATJONA . KAO PODLOGA TAKOĐE SE KORISTI I $BaSO_4$ U PRISUSTVU HINOLINA ILI PIRIDINA (AROMATIČNI AMINI).



(ISTA REAKCIJA -3D PRIKAZ)

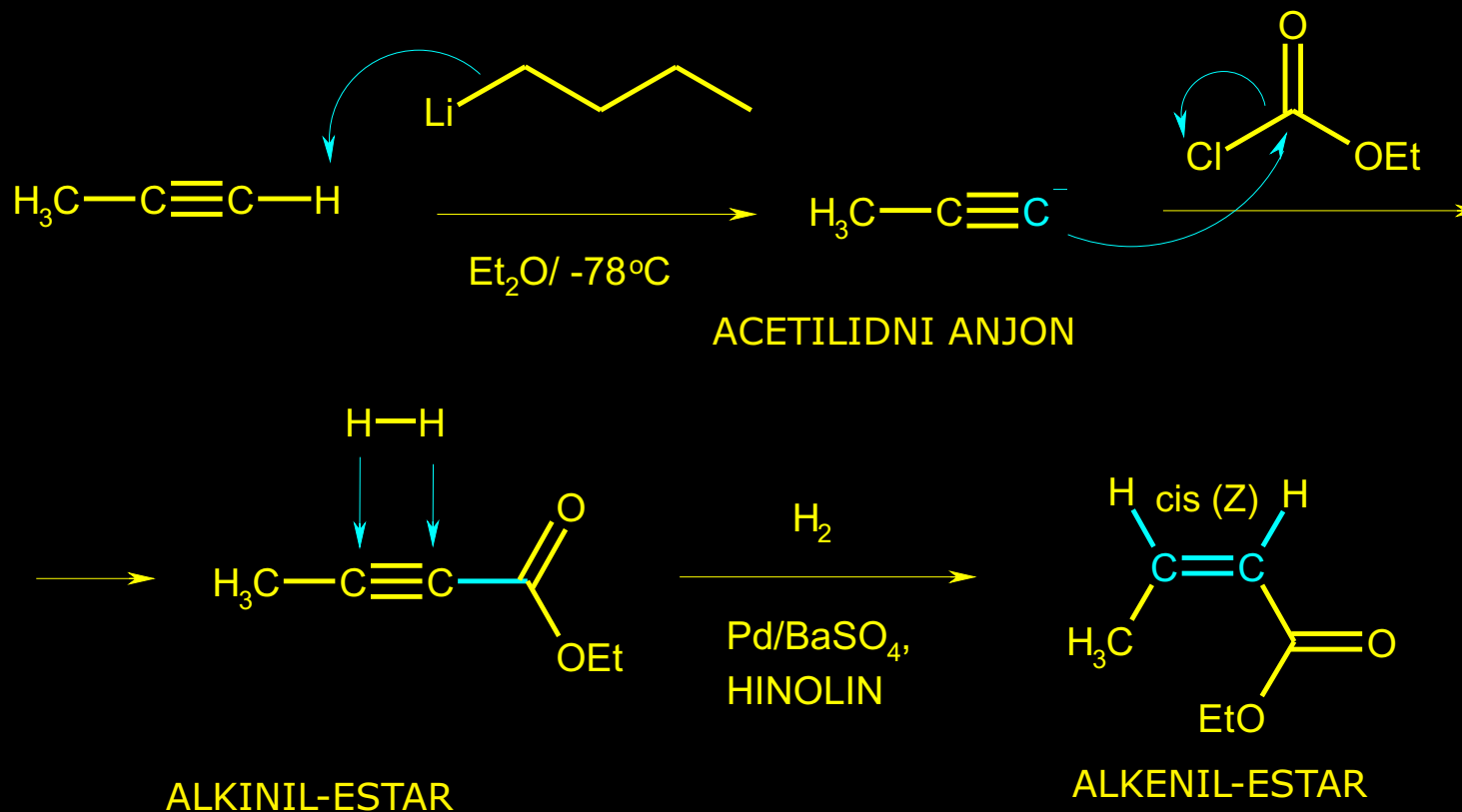


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA



C. PARCIJALNA KATALITIČKA HIDROGENIZACIJA ALKINA DO *cis* ALKENA, ADICIJINOM JENOG MOLA H_2 , U PRISUSTVU POSEBNOG KATALIZATORA.

PRIMER SLOŽENE TRANSFORMACIJE U 3 FAZE. 1. DEJSTVOM BUTILLITIJUMA NA TERMINALNI ALKIN POSTAJE ACETILIDNI ANJON. 2. ACETILIDNI ANJON SUPSTITUIŠE Cl^- ION IZ ETIL-CHLOR KARBONATA. REAKCIJA SE OZNAČAVA KAO ACILOVANJE ACETILIDNOG ANJONA I POSTAJE KONJUGOVANI ESTAR (ALKINIL-ESTAR). 3. VRŠI SE PARCIJALNA KATALITIČKA HIDROGENIZACIJA ALKINSKE GRUPE, PRI ČEMU POSTAJE *cis* ALKEN (KOJUGOVANI ALKENIL-ESTAR).

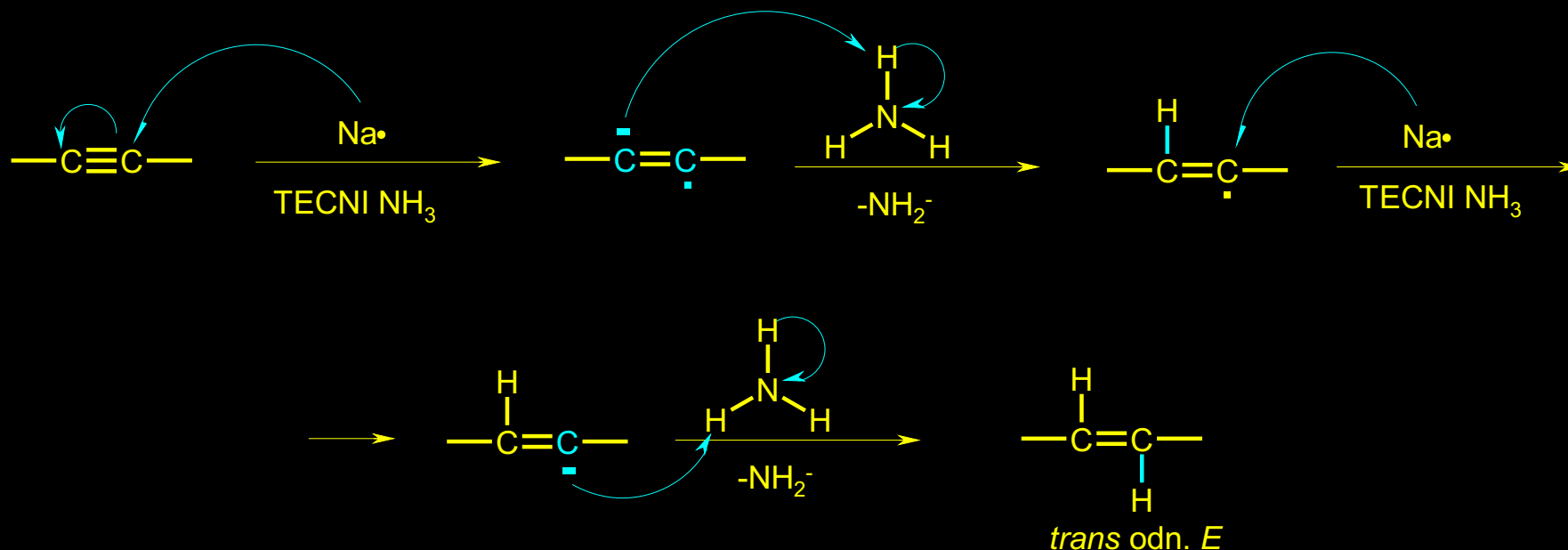




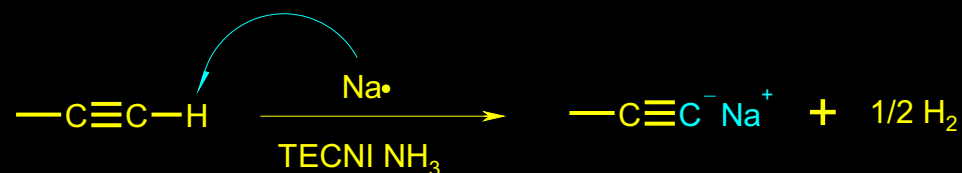
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

D. PARCIJALNA REDUKCIJA ALKINA DO *trans* ALKENA, DEJSTVOM RASTVORA METALNOG NATRIJUMA ILI METALNOG LITIJUMA U TEČNOM AMONIJAKU.

ALKINI KOJI NEMAJU TERMINALNU C≡C VEZU, REDUKUJU SE RASTVORIMA ALKALNIH METALA (Li, Na) U TEČNOM AMONIJAKU, TAKO ŠTO POSTAJU *trans* odn. *E* ALKENI. DO REDUKCIJE DOLAZI PREKO JON-RADIKLSKIH INTERMEDIJERA, Približno sledećim mehanizmom: (kao donator protona služi rastvarač - tečni amonijak. Reakcija je značajna, jer postaju alkeni suprotne konfiguracije od one pri katalitičkoj hidrogenizaciji.



ALKINI KOJI IMAJU TERMINALNU C≡C VEZU, NE REDUKUJU SE POD OVIM USLOVIMA JER POSTAJE ACETILIDNI ANJON:



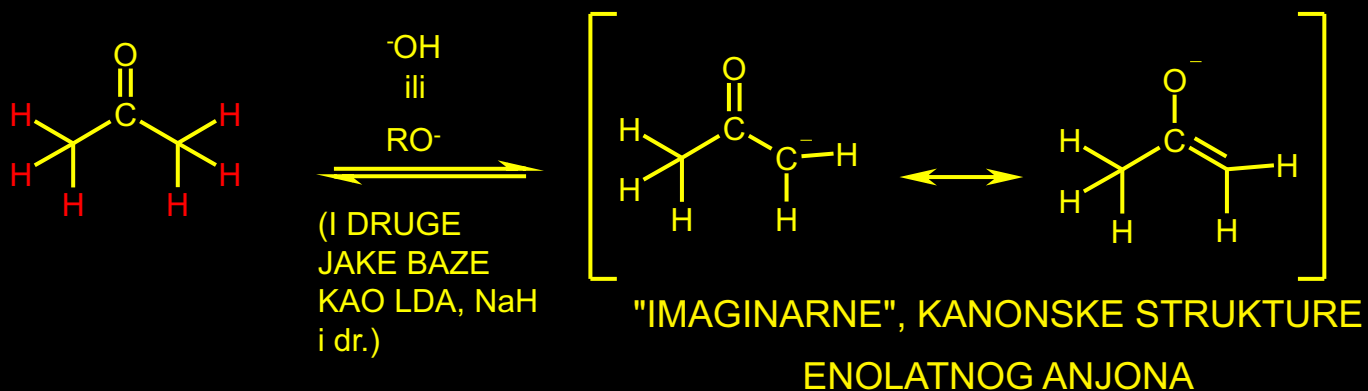


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

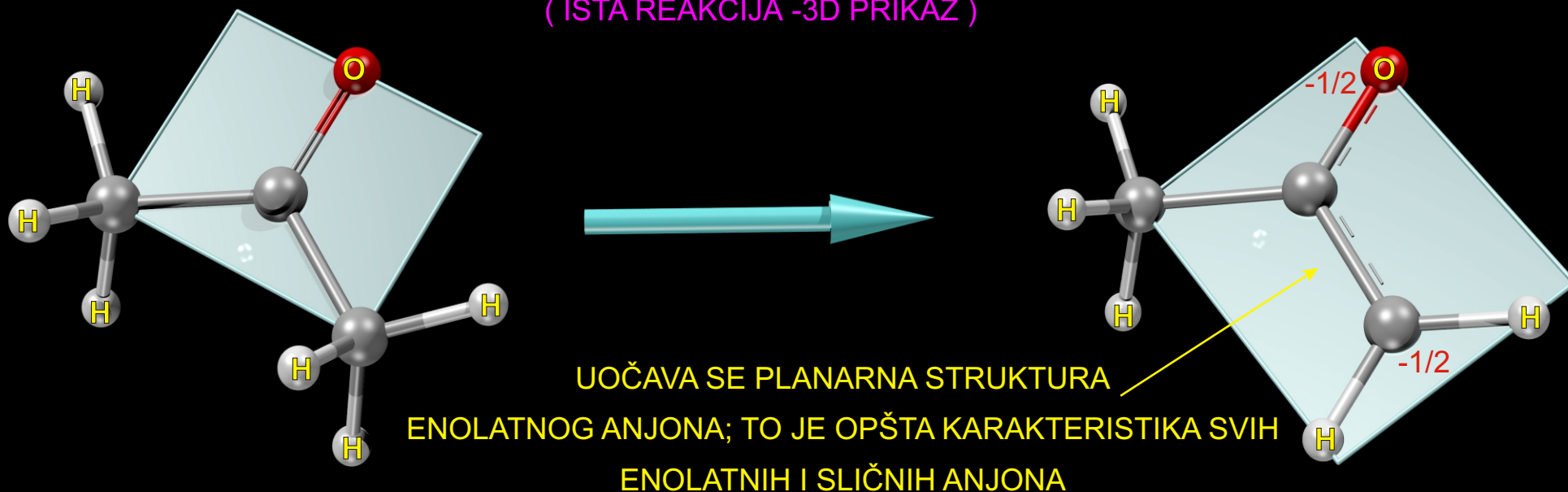
ALDOLNA KONDENZACIJA: POSTAJANJE KONJUGOVANIH KARBONILNIH JEDINJENJA

NAPOMENA: OVA REAKCIJA SE OBIČNO IZLAŽE U OKVIRU HEMIJE KARBONILNIH JEDINJENJA (ALDEHIDA I KETONA).

DEJSTVOM BAZA, ENOLIZAVILNA KARBONILNA JEDINJENJA PRELAZE U ENOLATNE ANJONE.



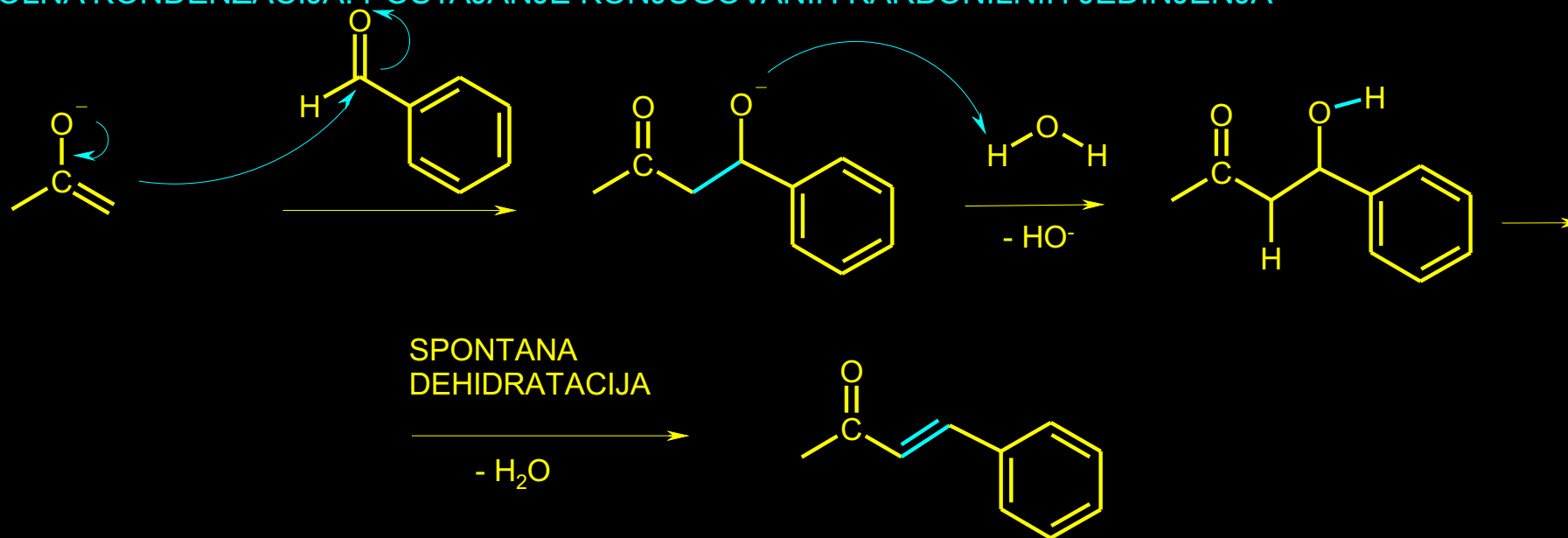
(ISTA REAKCIJA -3D PRIKAZ)



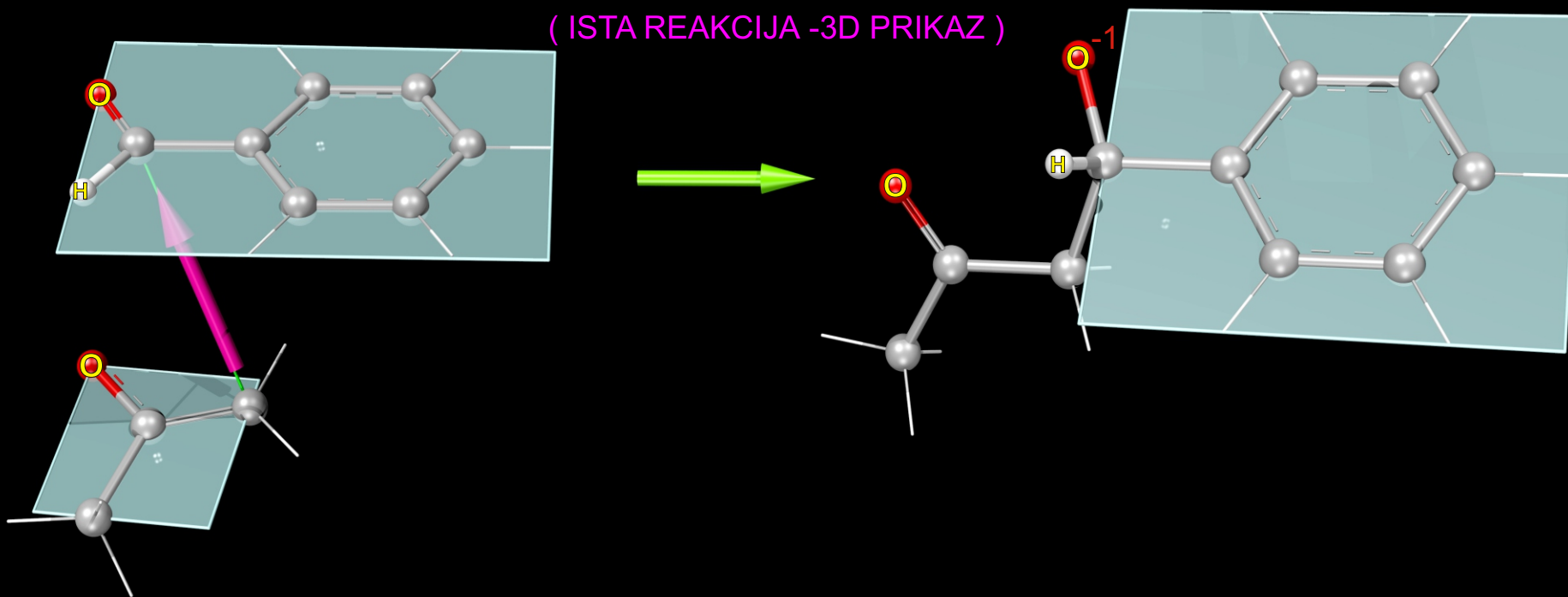
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA



ALDOLNA KONDENZACIJA: POSTAJANJE KONJUGOVANIH KARBONILNIH JEDINJENJA



(ISTA REAKCIJA -3D PRIKAZ)

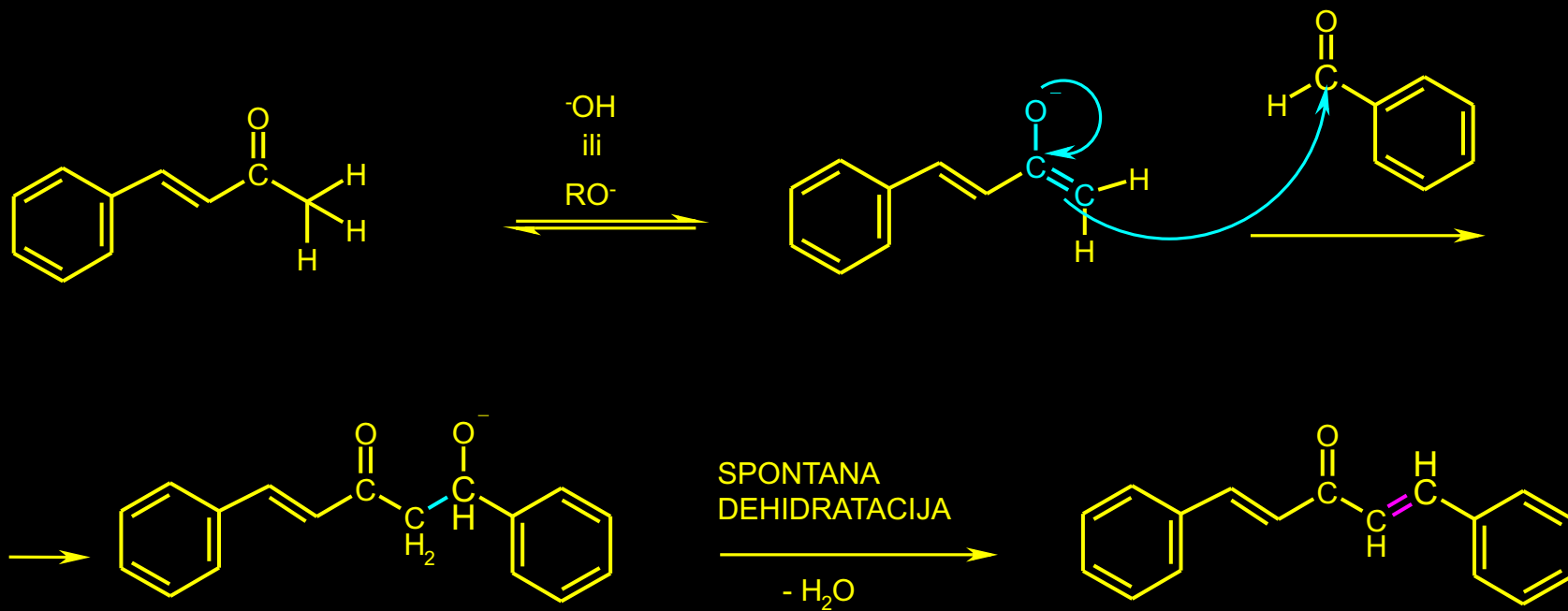


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

ALDOLNA KONDENZACIJA: POSTAJANJE KONJUGOVANIH KARBONILNIH JEDINJENJA

PRIMER:(REAGUJU KETON I ALDEHID):

primer 2

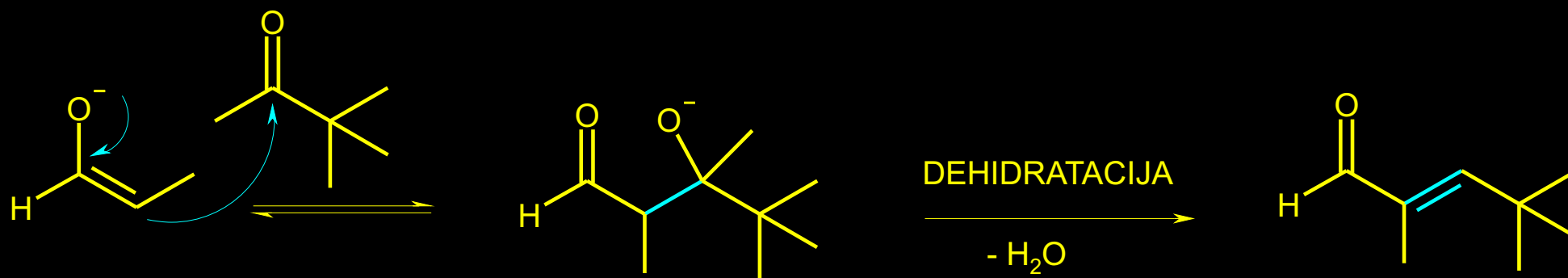
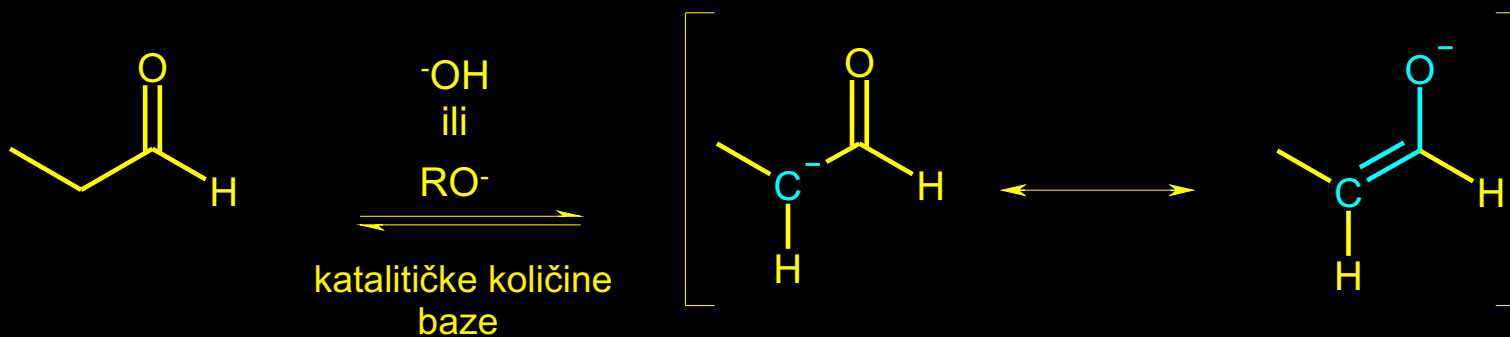


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

ALDOLNA KONDENZACIJA: POSTAJANJE KONJUGOVANIH KARBONILNIH JEDINJENJA

PRIMER (REAGUJU KETON I ALDEHID):

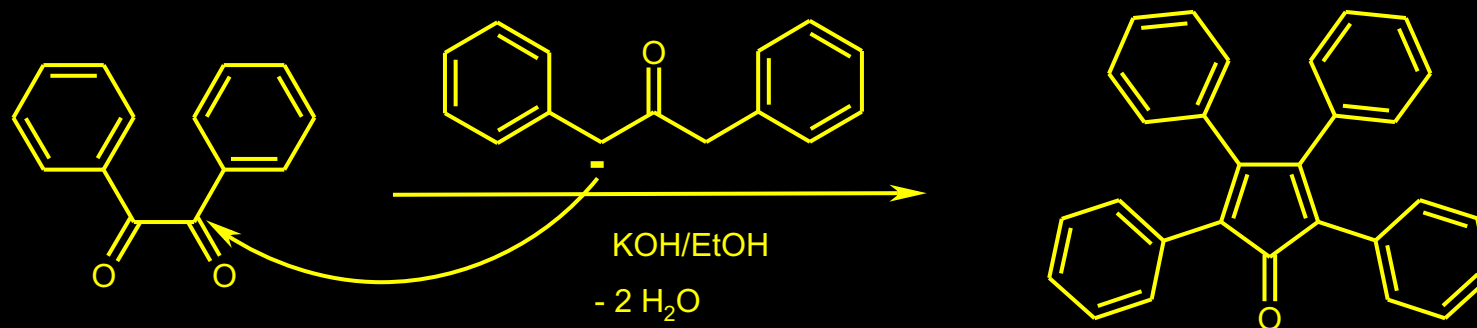
primer 3



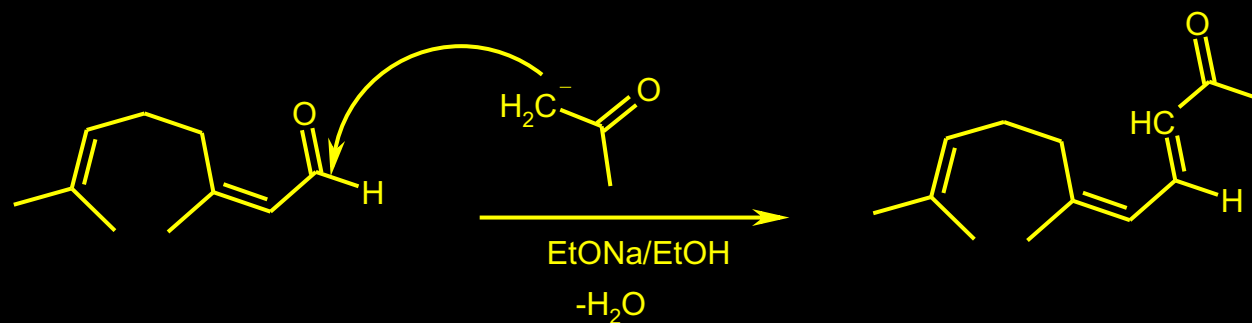
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

ALDOLNA KONDENZACIJA: POSTAJANJE KONJUGOVANIH KARBONILNIH JEDINJENJA

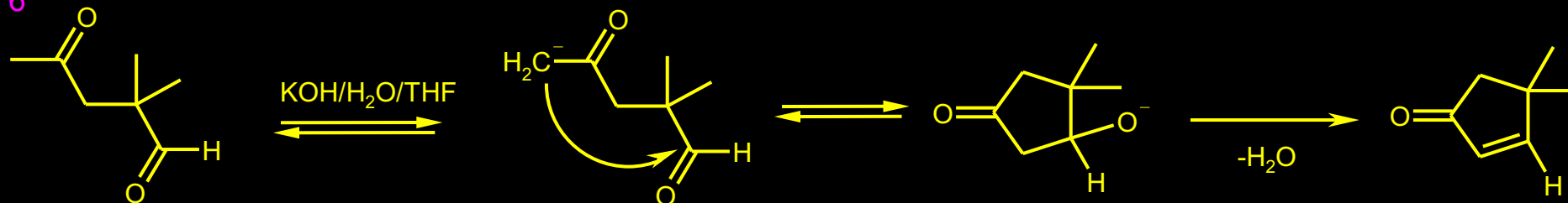
primer 4



primer 5



primer 6

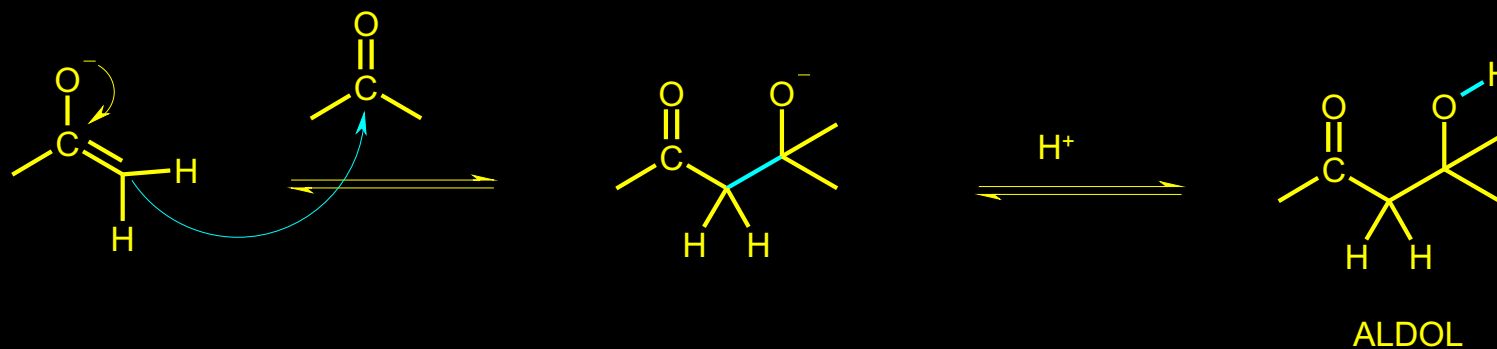
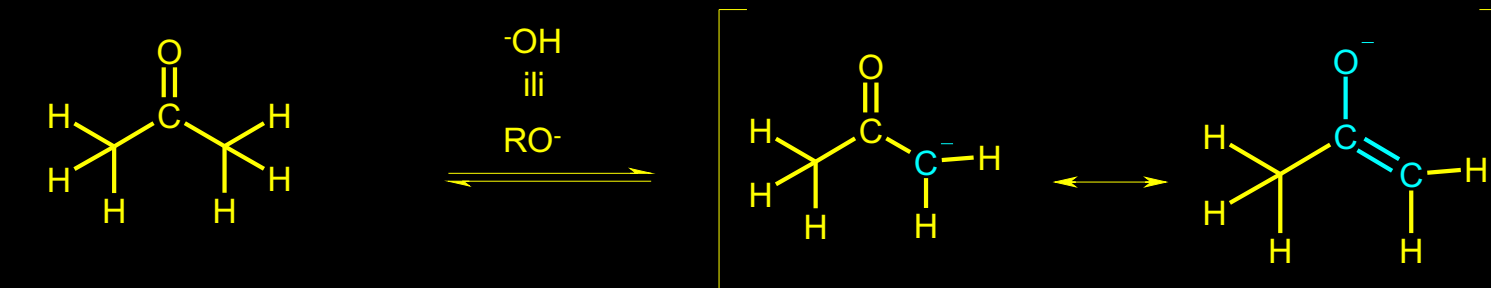


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

ALDOLNA KONDENZACIJA: POSTAJANJE KONJUGOVANIH KARBONILNIH JEDINJENJA

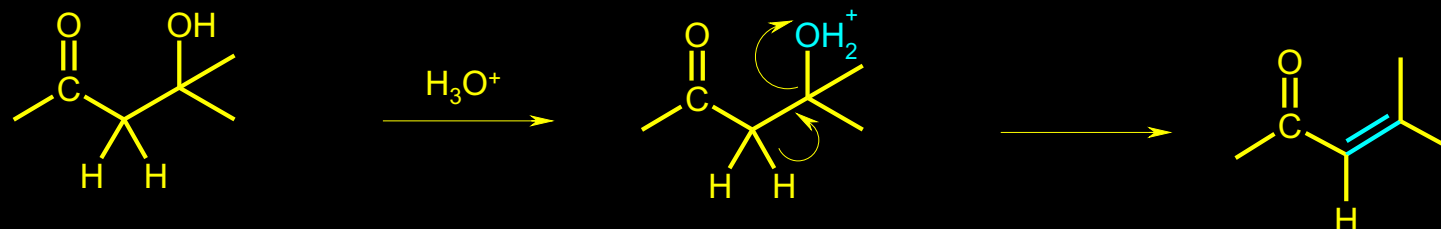
PRIMER (REAGUJU DVA MOLEKULA ACETONA):

primer 7



NEMA SPONTANE DEHIDRATACIJE
POD BAZNIM USLOVIMA

do dehidratacije dolazi tek u kiseljoj sredini





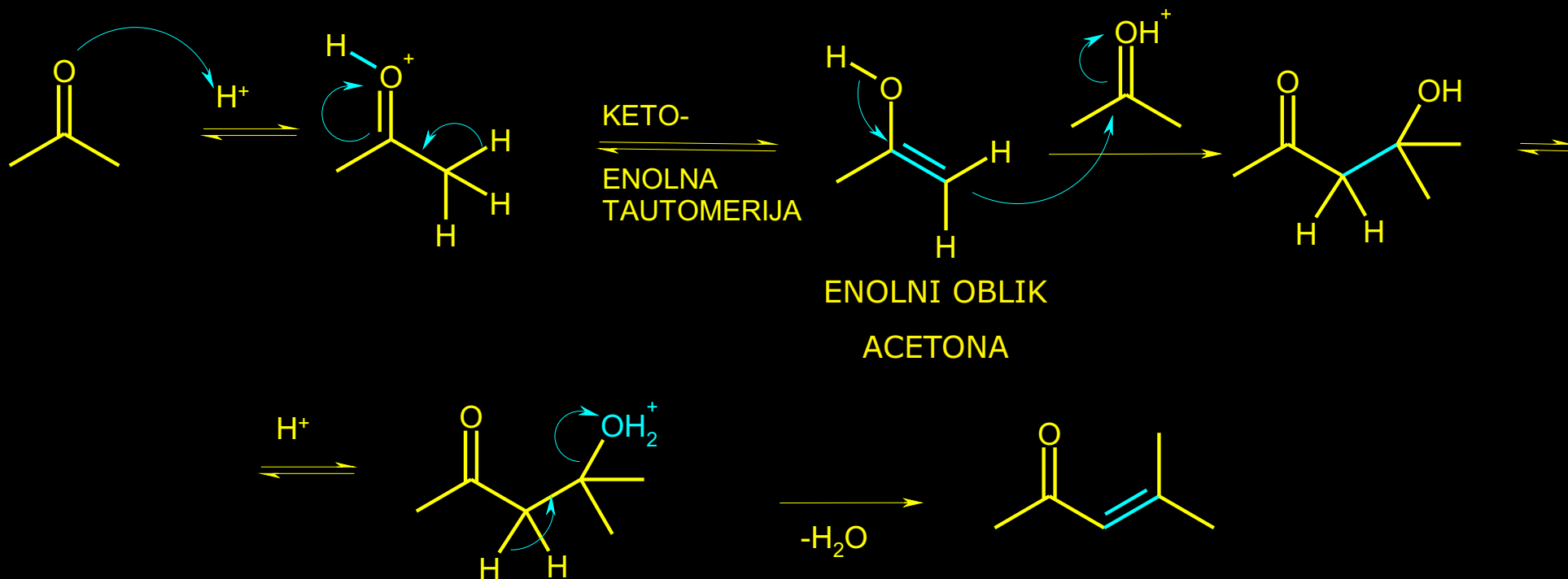
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

ALDOLNA KONDENZACIJA: POSTAJANJE KONJUGOVANIH KARBONILNIH JEDINJENJA

PRIMER KISELO-KATALIZOVANE ALDOLNE KONDENZACIJE ACETONA

MEHANIZAM OVE REAKCIJE SUŠTINSKI JE RAZLIČIT OD ONE POD BAZNIM USLOVIMA . POD KISELIM USLOVIMA NE POSTOJI MOGUĆNOST POSTAJANJA ENOLATNOG ANJONA VEĆ KAO NUKLEOFIL REAGUJE ENOLNI OBLIK. (OVDE SE KAO NUKLEOFIL PONAŠA π ELEKTRONSKI PAR C=C VEZE). POD REAKCIONIM USLOVIMA SPONTANO DOLAZI DO DEHIDRATACIJE I DIREKTNO POSTAJE KONJUGOVANI KETON).

PRIMER (REAGUJU DVA MOLEKULA ACETONA):





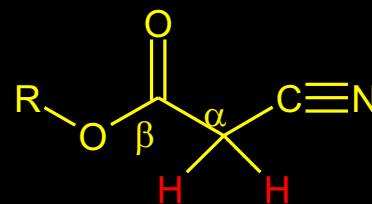
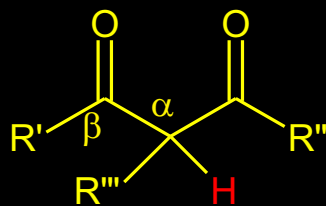
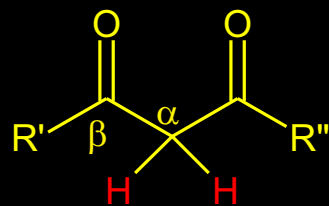
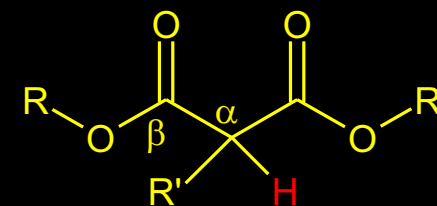
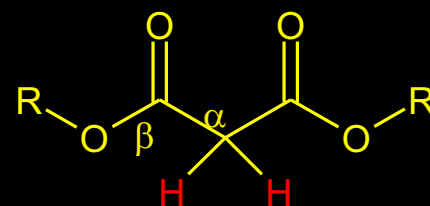
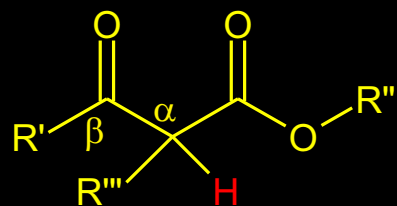
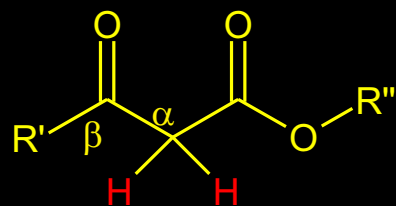
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

KONDENZACIJE ALDEHIDA I KETONA SAAKTIVNIM METILENSKIM JEDINJENJIMA : POSTAJANJE KONJUGOVANIH β -DIKARBONILNIH JEDINJENJA.

NAPOMENA: OVE REAKCIJE SE OBIČNO IZLAŽU U OKVIRU HEMIJE AKTIVNIH METILENSKIH JEDINJENJA

JEDINJENJA KOJA IMAJU JOŠ KISELIJE ENOLIZABILNE H-ATOME OD ALDEHIDA I KETONA, OZNAČAVAJU SE KAO AKTIVNA METILENSKA JEDINJENJA. TO SU JEDINJENJA KOD KOJIH JE CH_2 ILI CH GRUPA DIREKTNO VEZANA ZA DVE KARBONILNE GRUPE (ILI DRUGE ELEKTRON-PRIVLAČNE GRUPE KAO ŠTO JE ESTRASKA, NITRILNA i sl). U TOJ KATEGORIJI NALAZE SE β -KETO ESTRI, ESTRI MALONSKIH KISELINA, β -DI-KETONI I DR.

PRIMERI IZRAZITO AKTIVNIH METILENSKIH JEDINJENJA:



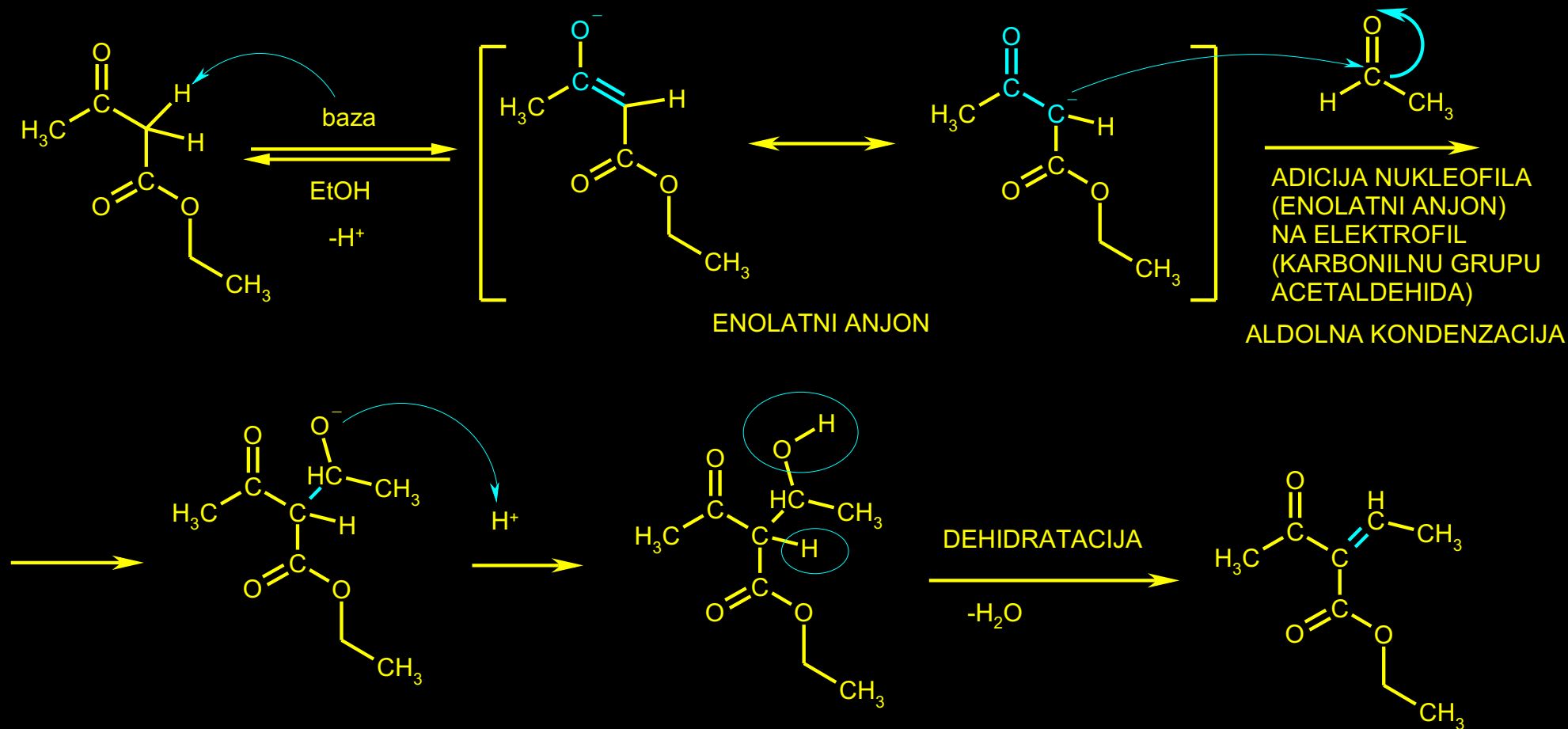


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

KONDENZACIJE ALDEHIDA I KETONA SAAKTIVNIM METILENSKIM JEDINJENJIMA : POSTAJANJE KONJUGOVANIH β -DIKARBONILNIH JEDINJENJA.

KONDENZACIJE SU ANALOGNE ALDOLNIM KONDENZACIJAMA ALDEHIDA I KETONA. U LITERATURI SE OBIČNO OZNAČAVAJU KAO KNEVENAGEL-ove (Knoevenagel) KONDENZACIJE.

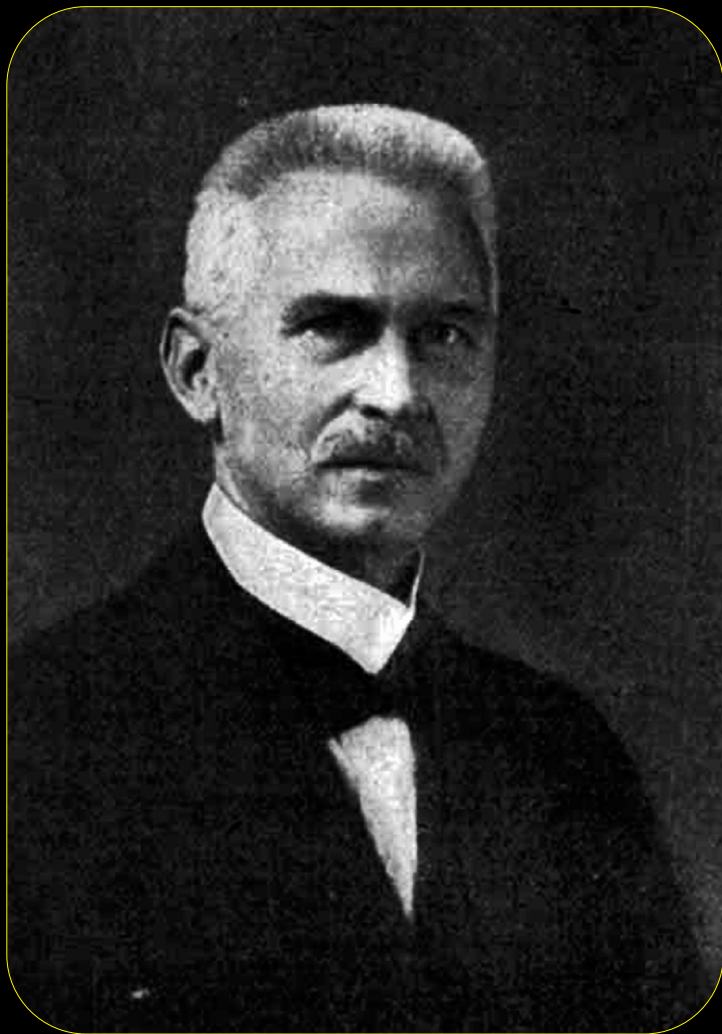
A.



Emil Knoevenagel

Nemački hemičar

18. VI 1865.- 11. VIII 1921.

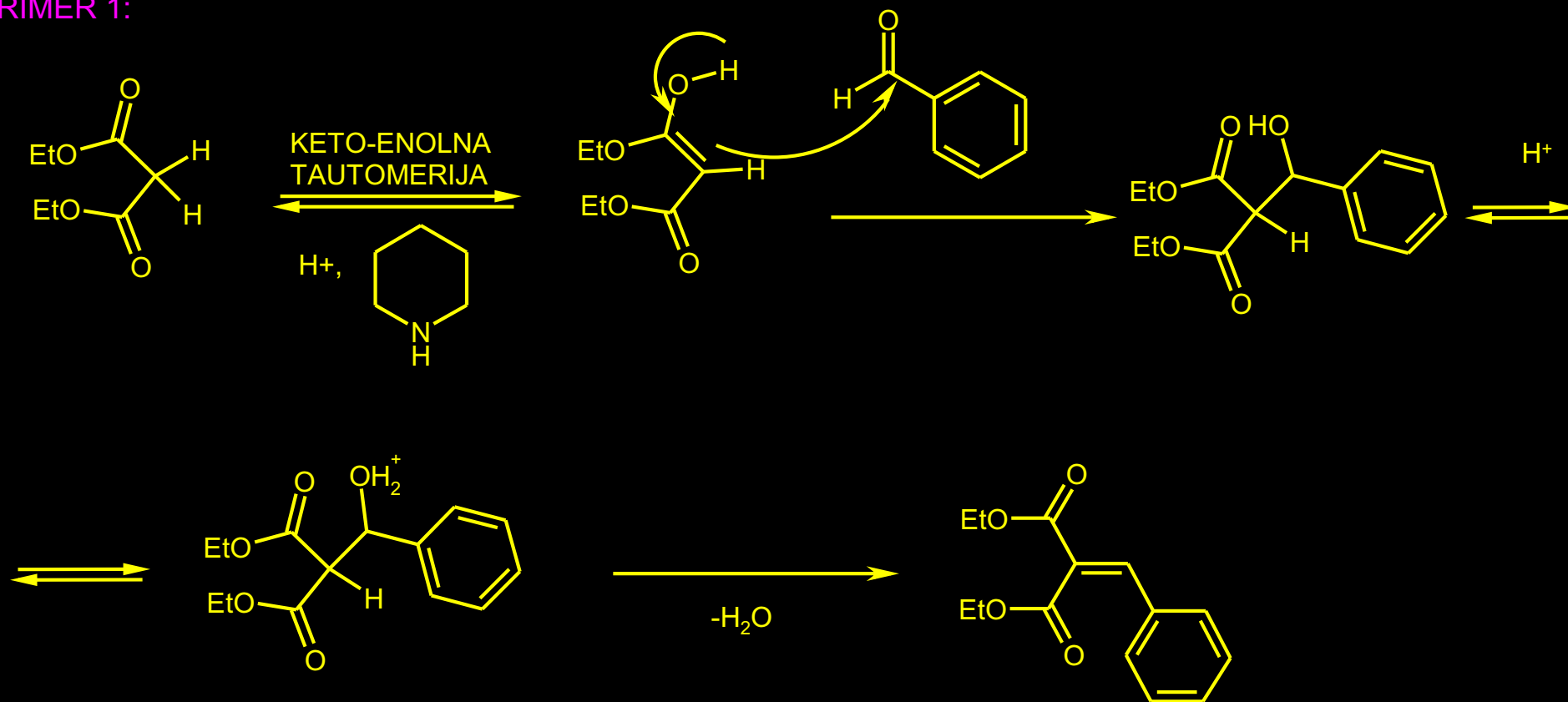


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

KONDENZACIJE ALDEHIDA I KETONA SAAKTIVNIM METILENSKIM JEDINJENJIMA : POSTAJANJE KONJUGOVANIH β -DIKARBONILNIH JEDINJENJA.

KONDENZACIJE SU ANALOGNE ALDOLNIM KONDENZACIJAMA ALDEHIDA I KETONA. U LITERATURI SE OBIČNO OZNAČAVAJU KAO KNEVENAGEL-ove (Knoevenagel) KONDENZACIJE.

PRIMER 1:

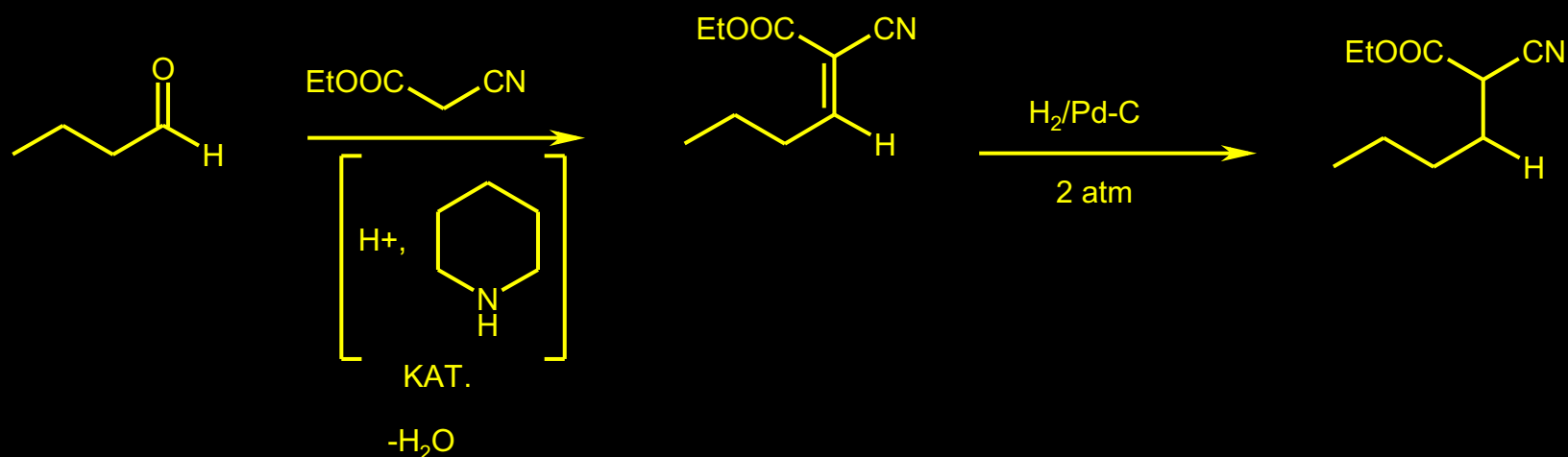


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

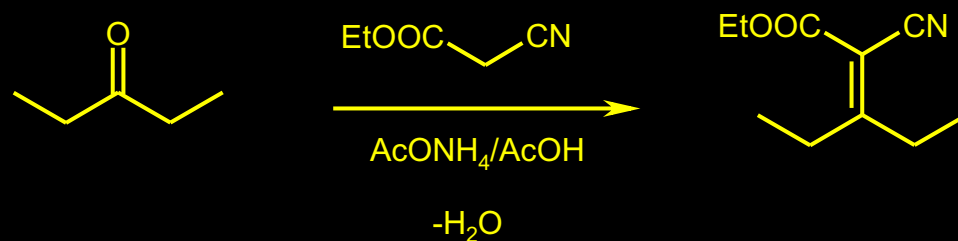
KONDENZACIJE ALDEHIDA I KETONA SAAKTIVNIM METILENSKIM JEDINJENJIMA : POSTAJANJE KONJUGOVANIH β -DIKARBONILNIH JEDINJENJA.

KONDENZACIJE SU ANALOGNE ALDOLNIM KONDENZACIJAMA ALDEHIDA I KETONA. U LITERATURI SE OBIČNO OZNAČAVAJU KAO KNEVENAGEL-ove (Knoevenagel) KONDENZACIJE.

PRIMER 2



PRIMER 3

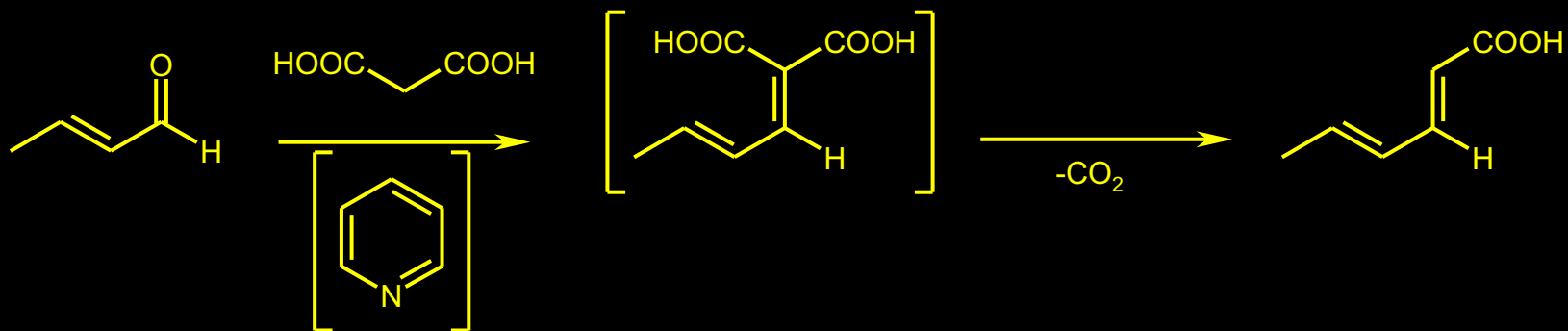


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

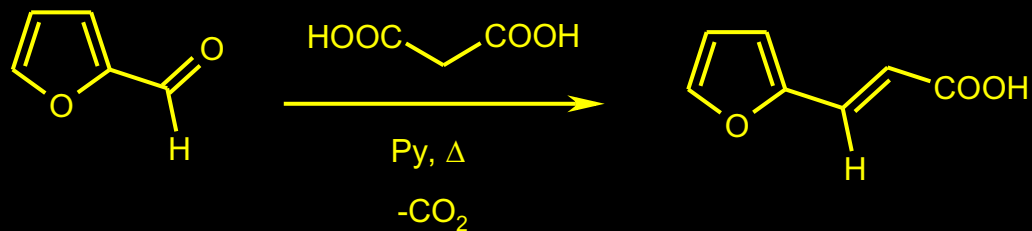
KONDENZACIJE ALDEHIDA I KETONA SA AKTIVNIM METILENSKIM JEDINJENJIMA : POSTAJANJE KONJUGOVANIH β -DIKARBONILNIH JEDINJENJA.

KONDENZACIJE SU ANALOGNE ALDOLNIM KONDENZACIJAMA ALDEHIDA I KETONA. U LITERATURI SE OBIČNO OZNAČAVAJU KAO KNEVENAGEL-ove (Knoevenagel) KONDENZACIJE.

PRIMER 4



PRIMER 5

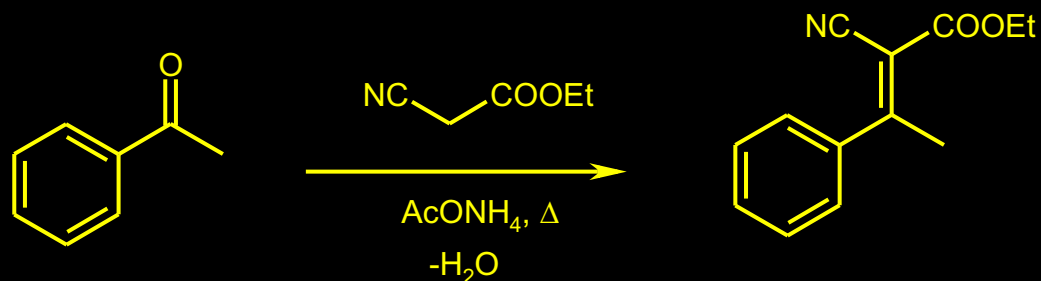


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

KONDENZACIJE ALDEHIDA I KETONA SAAKTIVNIM METILENSKIM JEDINJENJIMA : POSTAJANJE KONJUGOVANIH β -DIKARBONILNIH JEDINJENJA.

KONDENZACIJE SU ANALOGNE ALDOLNIM KONDENZACIJAMA ALDEHIDA I KETONA. U LITERATURI SE OBIČNO OZNAČAVAJU KAO KNEVENAGEL-ove (Knoevenagel) KONDENZACIJE.

PRIMER 6



PRIMER 7

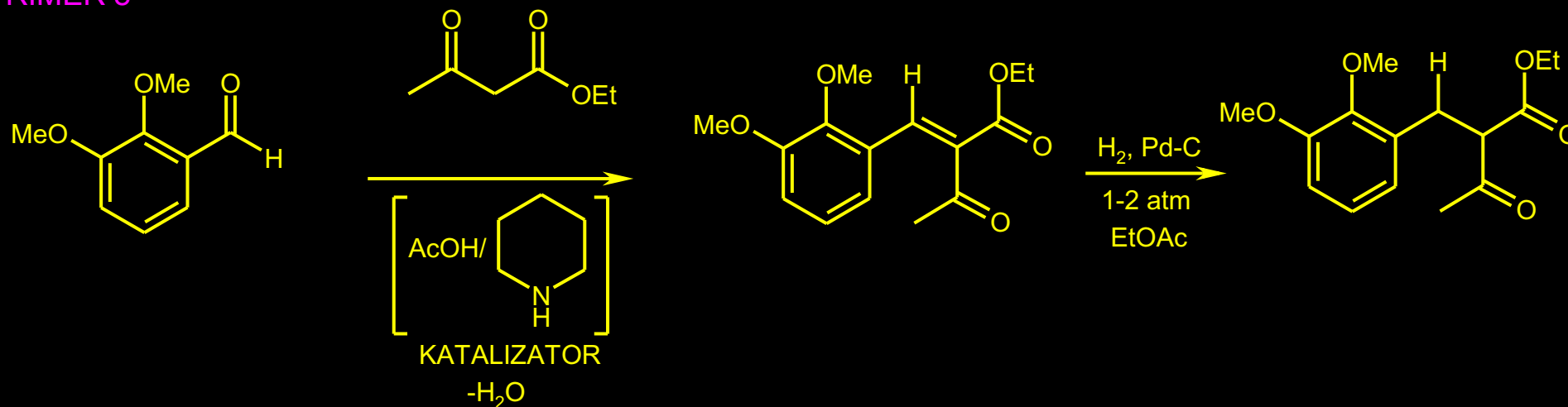


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

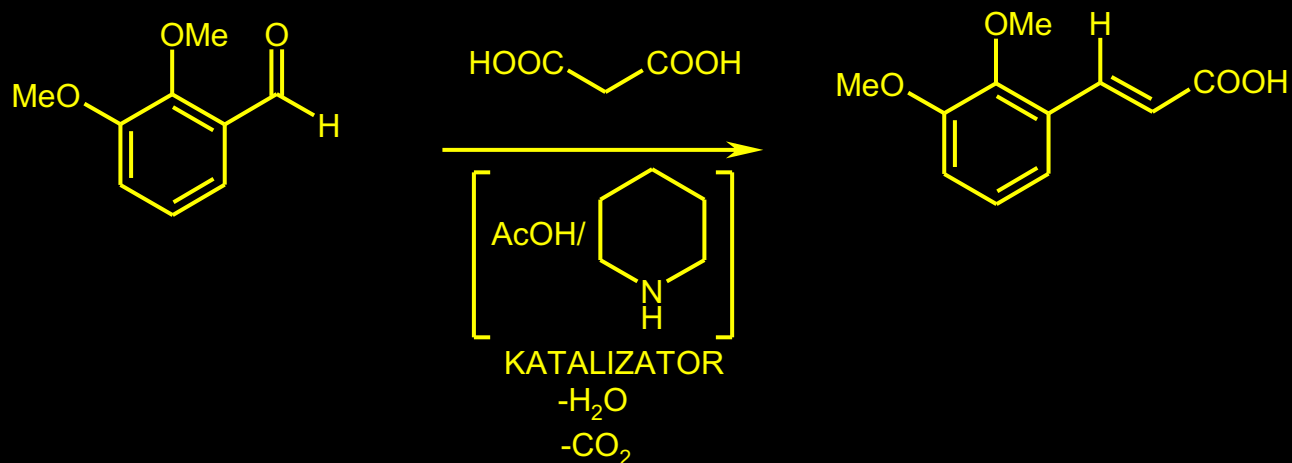
KONDENZACIJE ALDEHIDA I KETONA SAAKTIVNIM METILENSKIM JEDINJENJIMA : POSTAJANJE KONJUGOVANIH β -DIKARBONILNIH JEDINJENJA.

KONDENZACIJE SU ANALOGNE ALDOLNIM KONDENZACIJAMA ALDEHIDA I KETONA. U LITERATURI SE OBIČNO OZNAČAVAJU KAO KNEVENAGEL-ove (Knoevenagel) KONDENZACIJE.

PRIMER 8



PRIMER 9

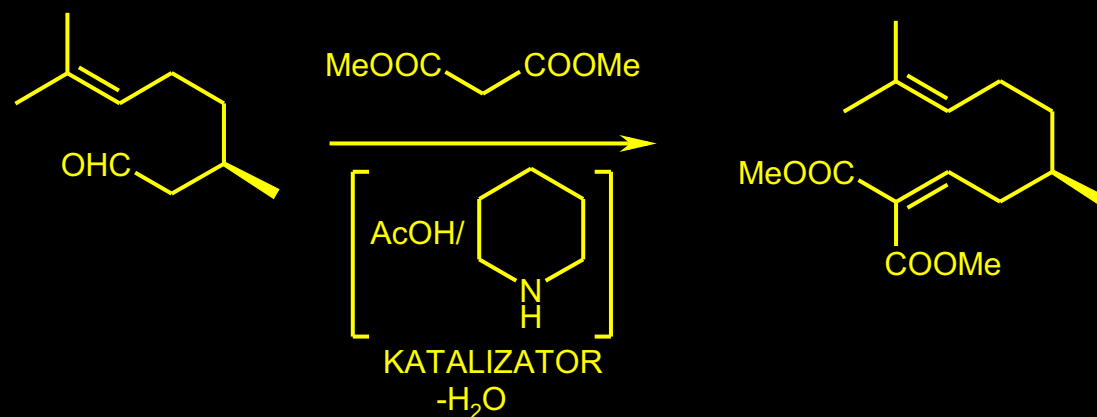


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

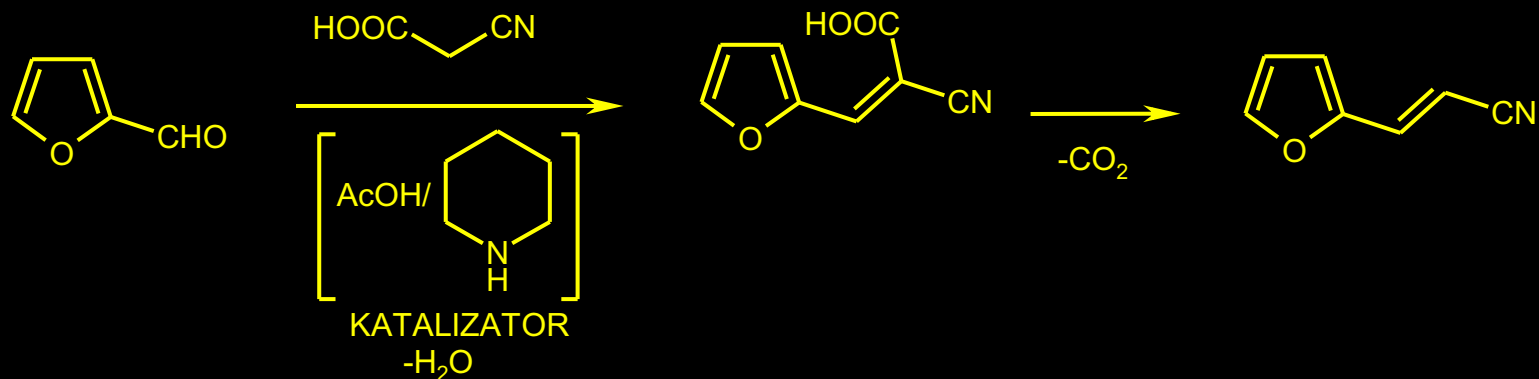
KONDENZACIJE ALDEHIDA I KETONA SAAKTIVNIM METILENSKIM JEDINJENJIMA : POSTAJANJE KONJUGOVANIH β -DIKARBONILNIH JEDINJENJA.

KONDENZACIJE SU ANALOGNE ALDOLNIM KONDENZACIJAMA ALDEHIDA I KETONA. U LITERATURI SE OBIČNO OZNAČAVAJU KAO KNEVENAGEL-ove (Knoevenagel) KONDENZACIJE.

PRIMER 10



PRIMER 11

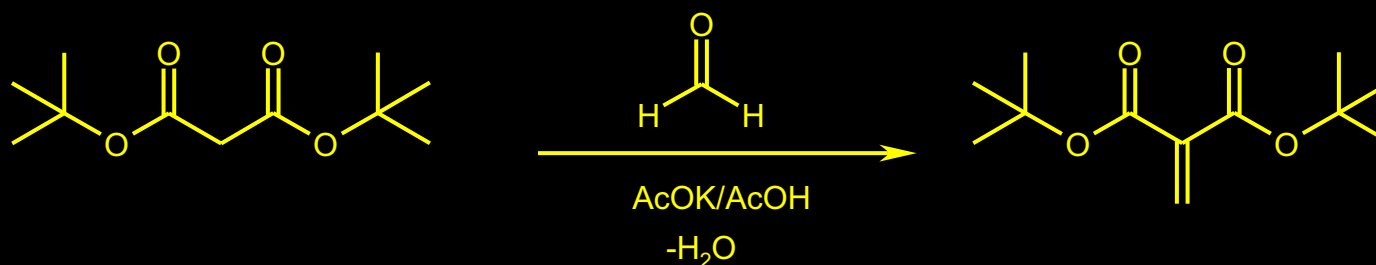


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

KONDENZACIJE ALDEHIDA I KETONA SA AKTIVNIM METILENSKIM JEDINJENJIMA : POSTAJANJE KONJUGOVANIH β -DIKARBONILNIH JEDINJENJA.

KONDENZACIJE SU ANALOGNE ALDOLNIM KONDENZACIJAMA ALDEHIDA I KETONA. U LITERATURI SE OBIČNO OZNAČAVAJU KAO KNEVENAGEL-ove (Knoevenagel) KONDENZACIJE.

PRIMER 12

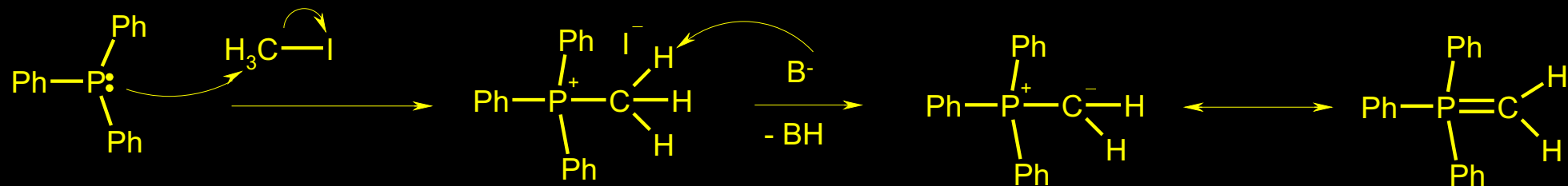




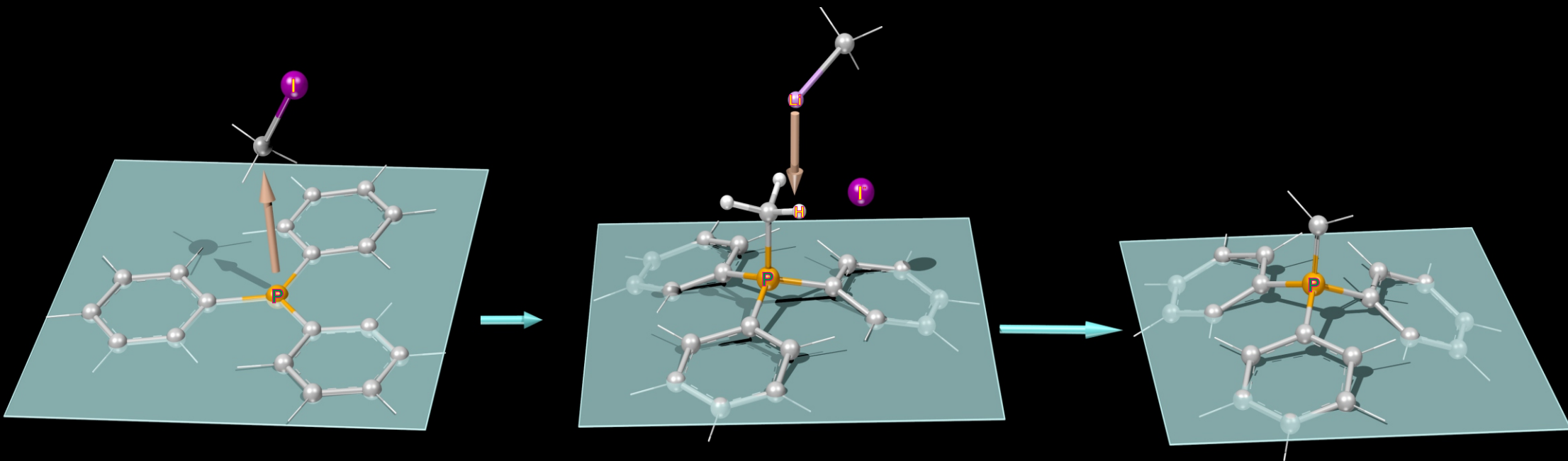
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

NAPOMENA: OVA REAKCIJA SE OBIČNO IZLAŽU U OKVIRU HEMIJE KARBONILNIH JEDINJENJA



MEHANIZAM POSTAJANJA FOSFORNOG ILIDA (VITIG-OVOG REAGENSA):

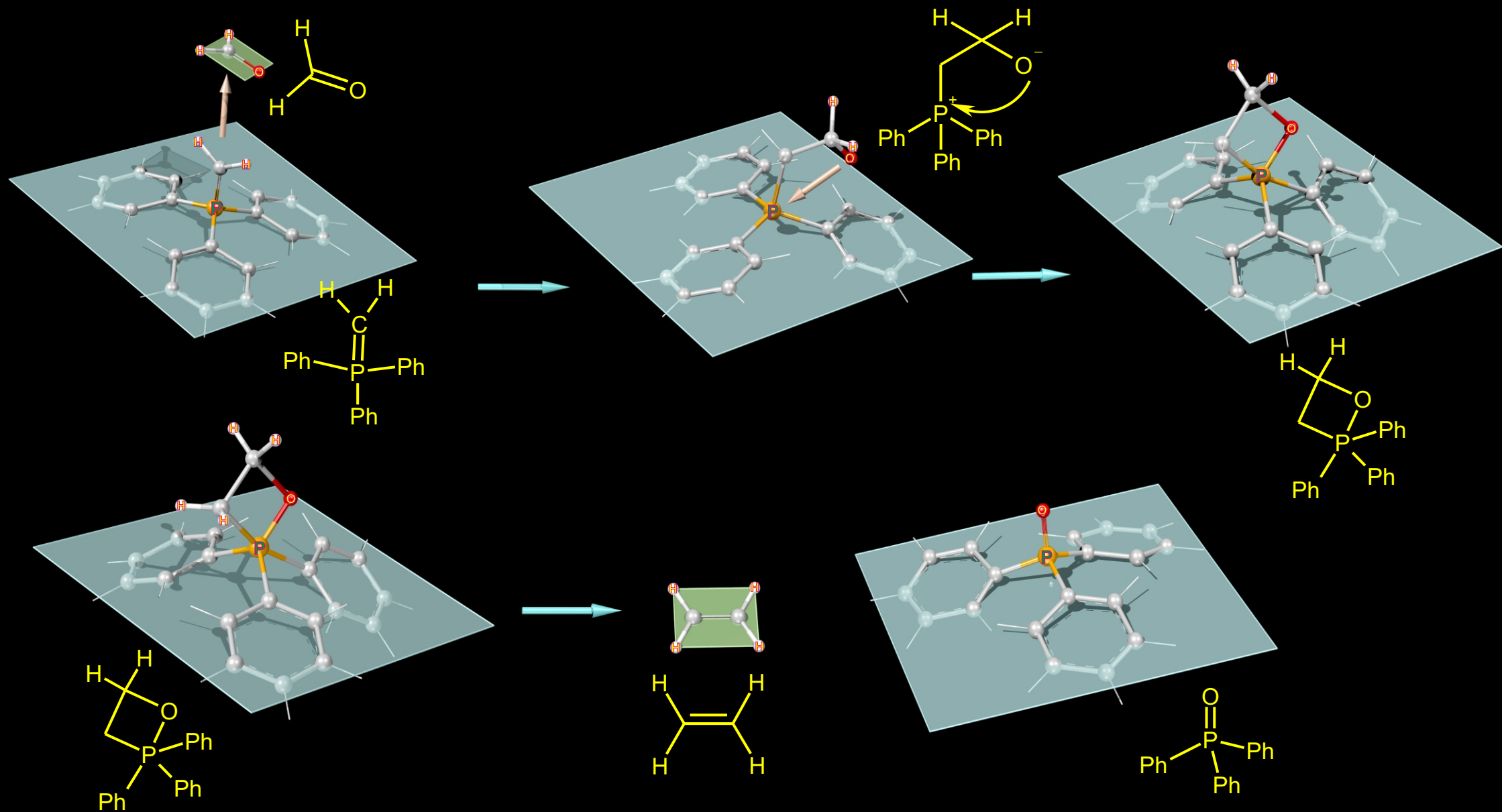




Georg Wittig
16. VI 1897. -26. VIII 1987.
Nobelova Nagrada za Hemiju, 1979.

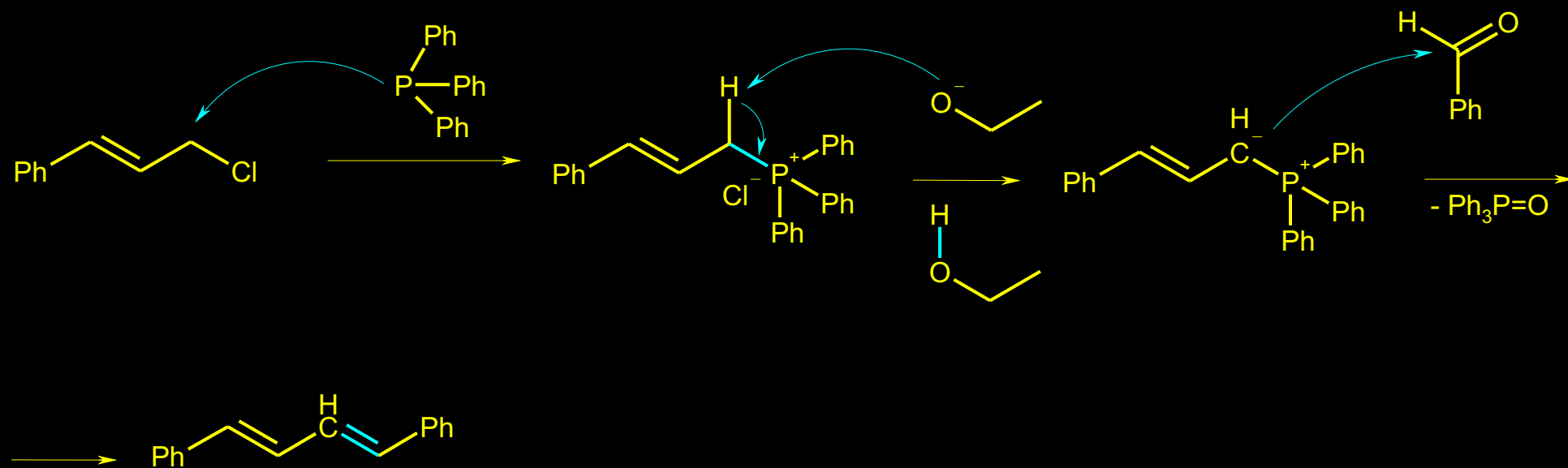
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

MEHANIZAM ADICIJE NA KARBONILNU GRUPU:

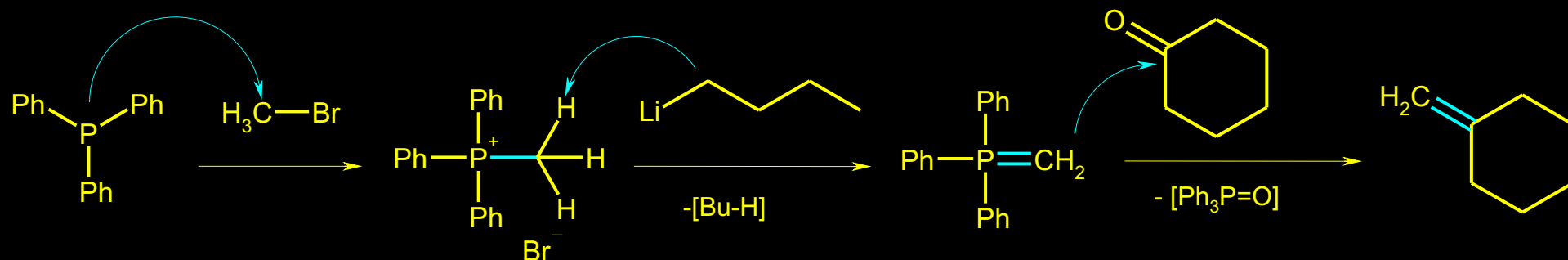


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

PRIMER 1



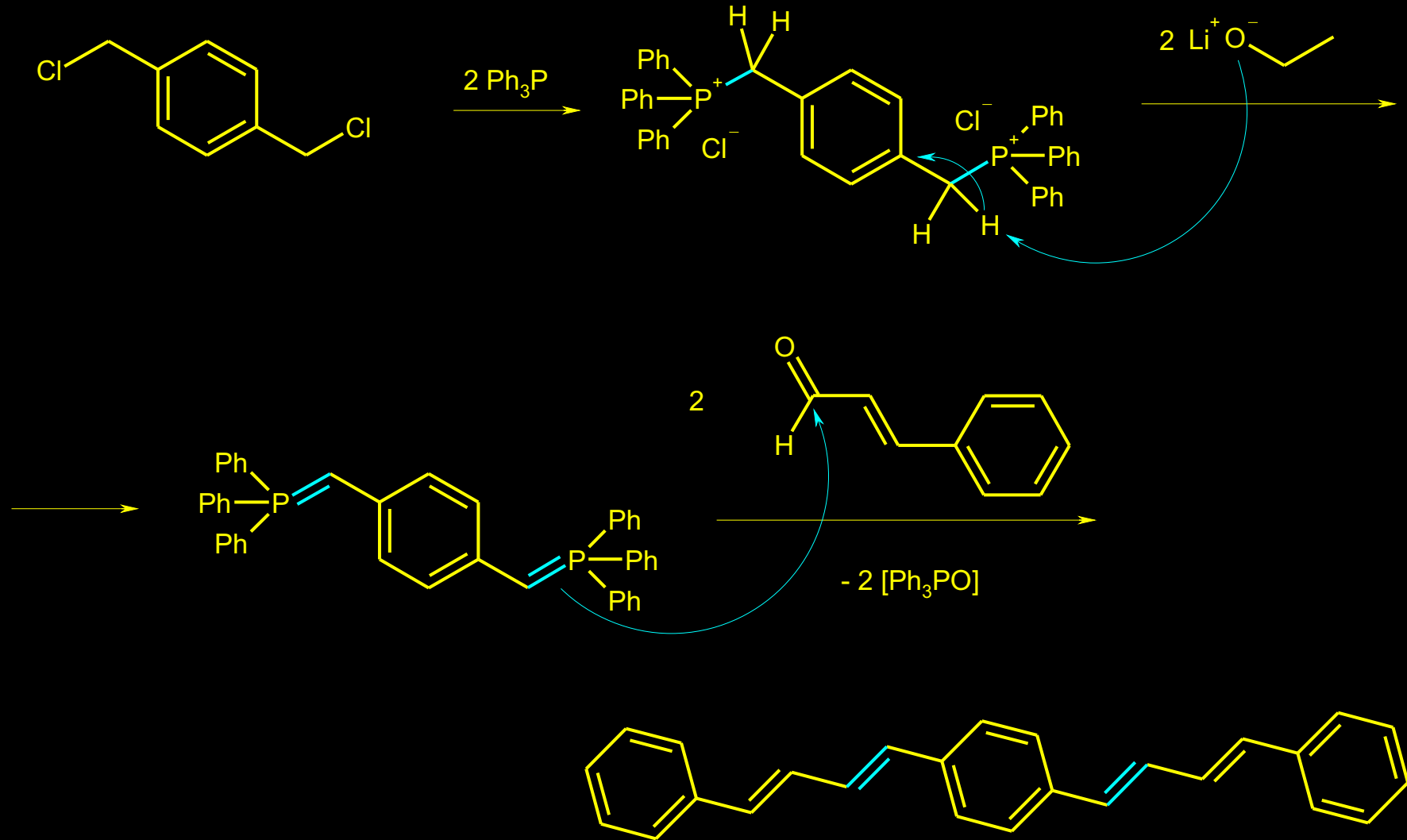
PRIMER 2



VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

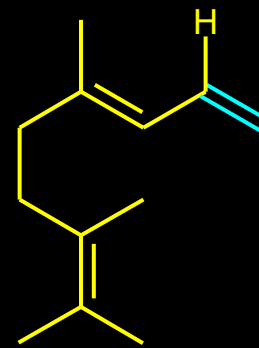
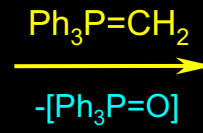
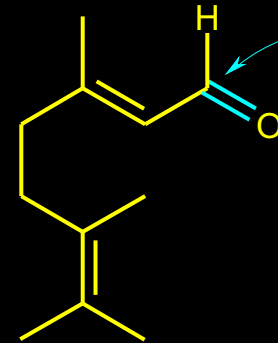
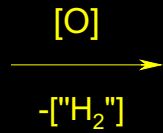
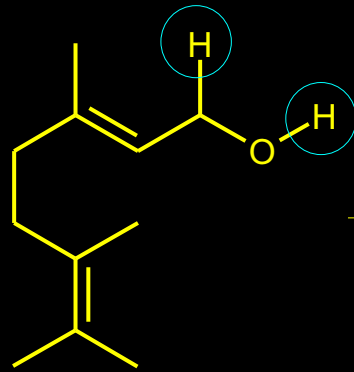
PRIMER 3



VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

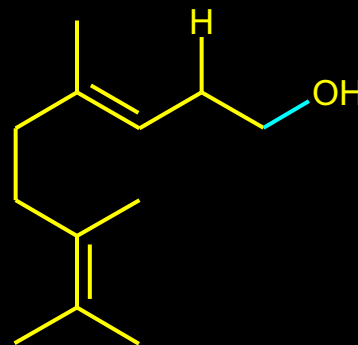
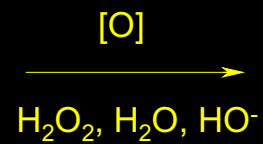
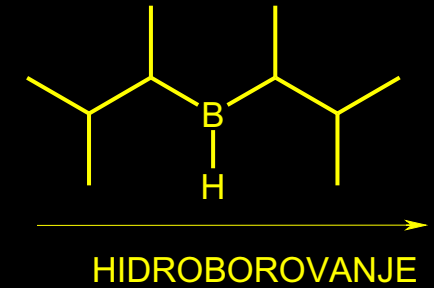
VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

PRIMER 4



VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

PRIMER (REAKCIJA U VIŠE FAZA :

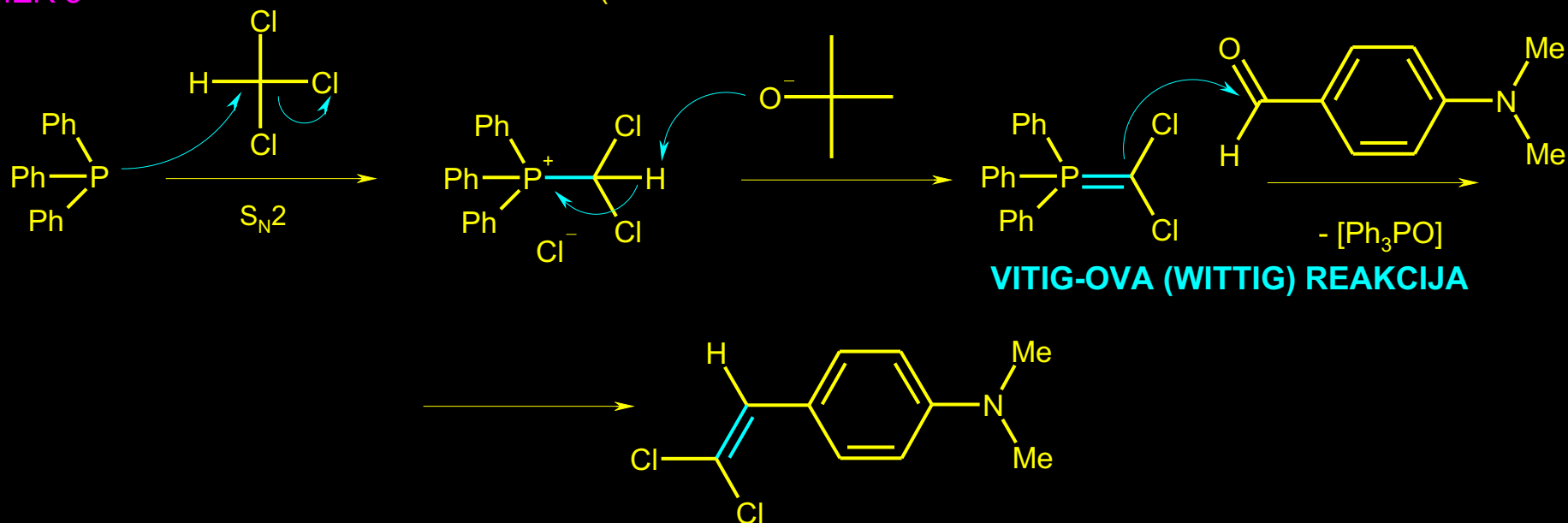


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

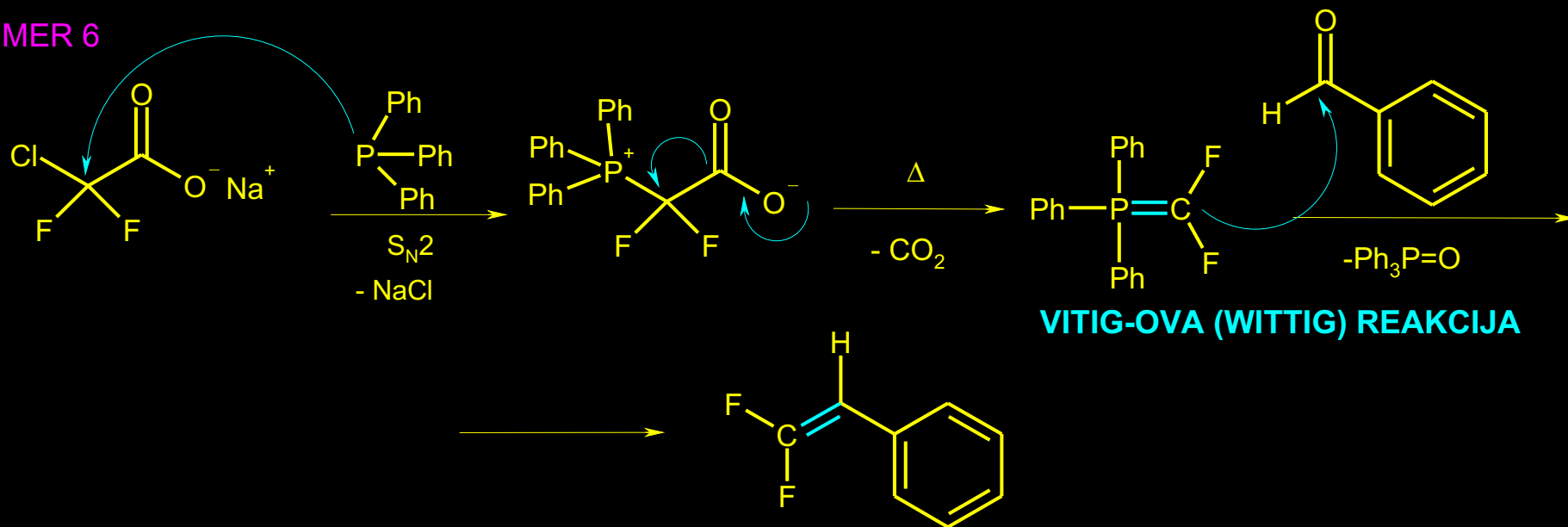
PRIMER 5

PRIMERI (REAKCIJE U VIŠE FAZA :



VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

PRIMER 6



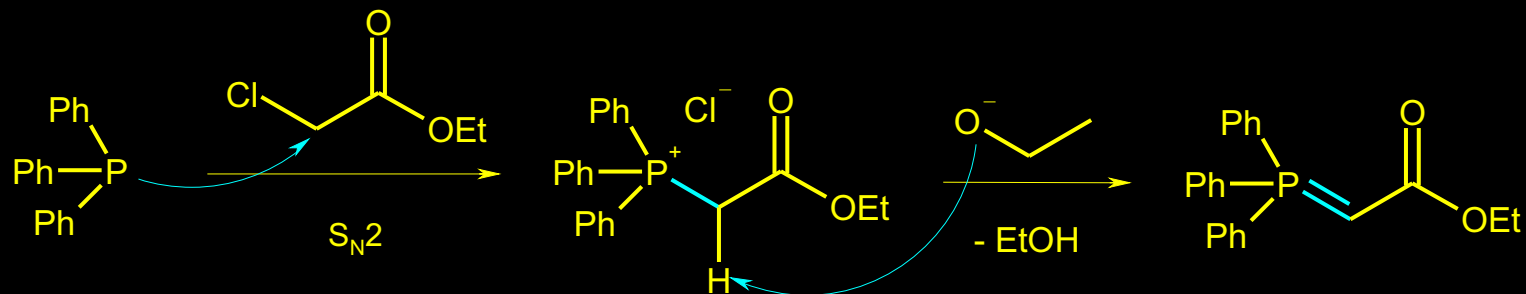
VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

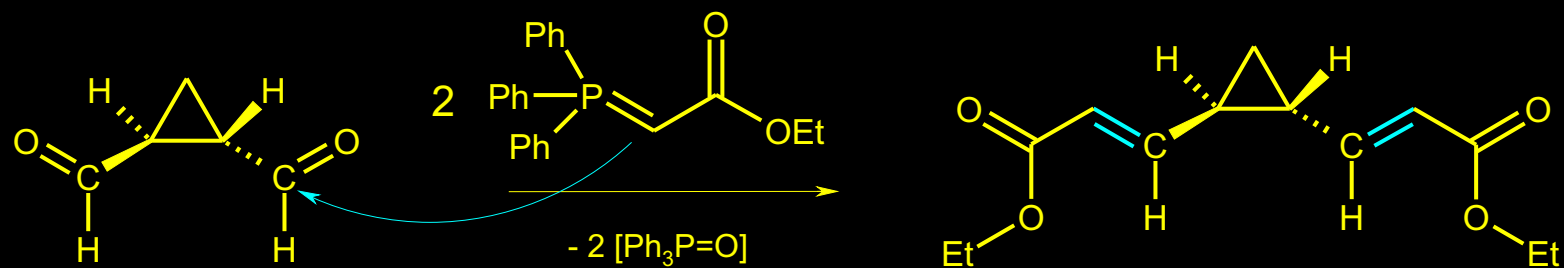
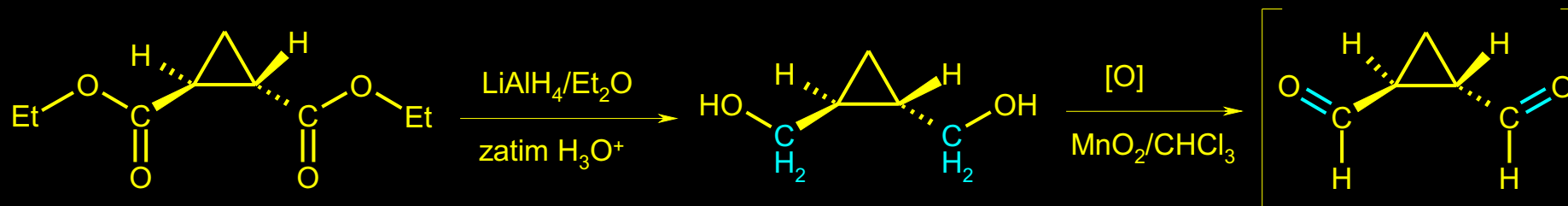
VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

PRIMER 7

PRIMER (REAKCIJA U VIŠE FAZA :



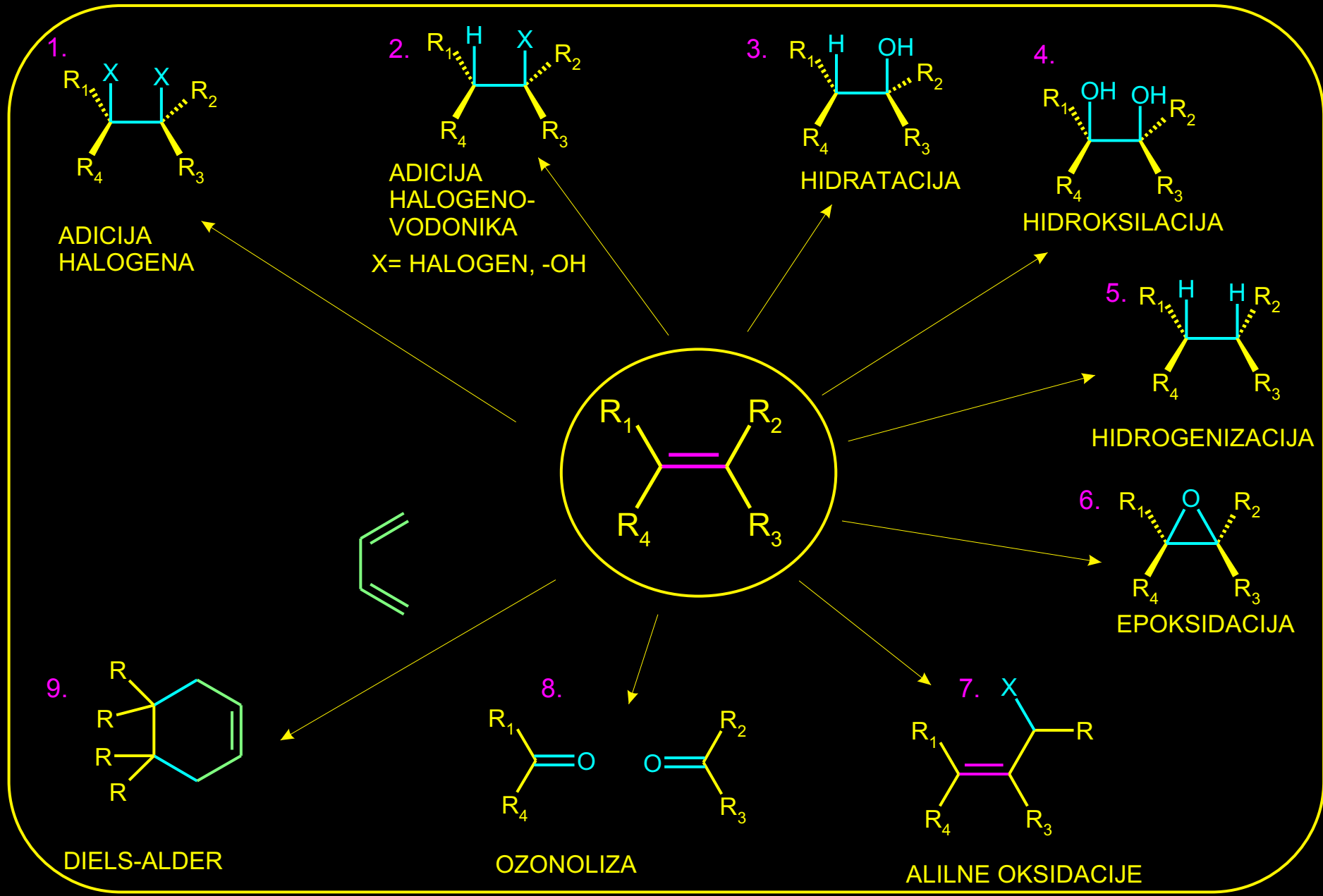
VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA



DVOSTRUKA VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA



VAŽNIJE REAKCIJE ALKENA



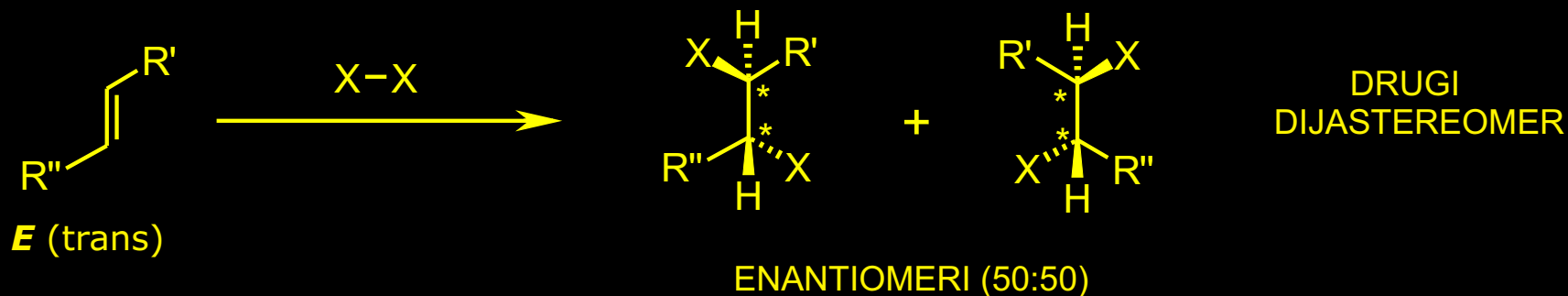
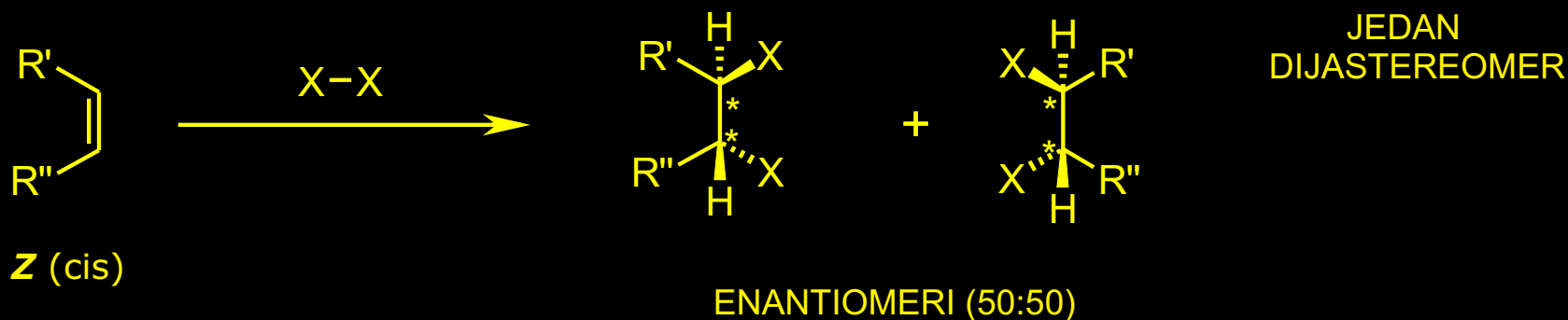
1. ADICIJA HALOGENA (Cl₂, Br₂) NA ALKENE: STEREOHEMIJA



ADICIJE HALOGENA (Cl₂, Br₂) NA ALKENE SU UVEK DIJASTEREOSPECIFIČNE, ZBOG MEHANIZMA ADICIJE :

IZ Z (cis) ALKENA POSTAJE **JEDAN DIJASTEREOMERNI** 1,2 HALO-ALKAN, A IZ E (trans) ALKENA, **DRUGI DIJASTEREOMERNI** 1,2 HALO-ALKAN.

MEĐUTIM, ADICIJE NISU (NITI MOGU BITI) ENANTIOSPECIFIČNE. STOGA, U OPŠTEM SLUČAJU, SVAKI DIJASTEREOMERNI 1,2 DIBROM-ALKAN (ODN. 1,2 DIHLOR-ALKAN), UVEK POSTAJE KAO RACEMSKA SMESA, TJ. SMESA OBA ENANTIOMERA U ODNOSU 50:50.

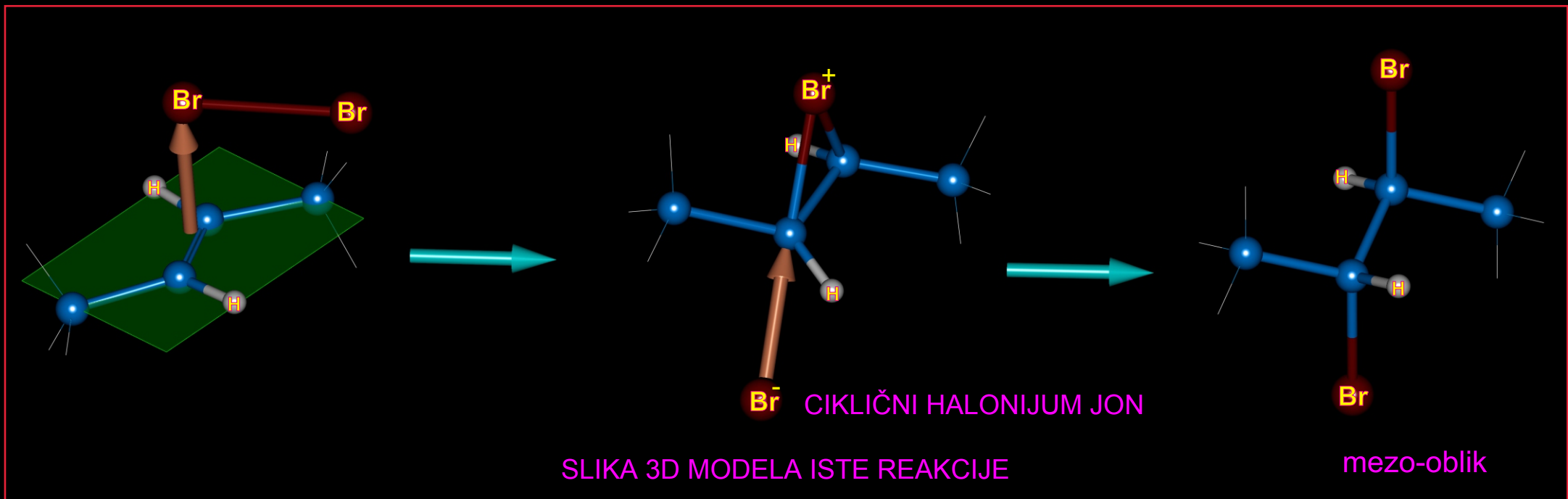
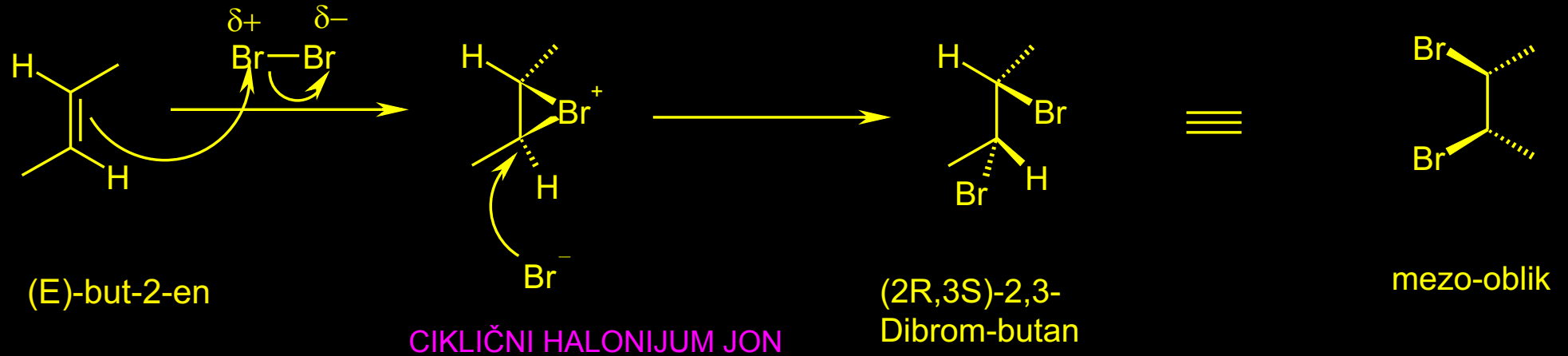


ADICIJA HALOGENA (Cl₂, Br₂) - MEHANIZAM

MEHANIZAM ADICIJE HALOGENA NA C=C VEZU. KAO KLJUČNI INTERMEIDIJER POSTAJE CIKLIČNI HALONIJUM JON. NAPADOM NUKLEOFILA, HLORIDA ILI BROMIDA, OVAJ PRSTEN SE OTVARA I POSTAJE 1,2-DIHALO ALKAN. SLIKA 3D MODELA OVE REAKCIJE PRIKAZANA JE U DONJEM REDU.

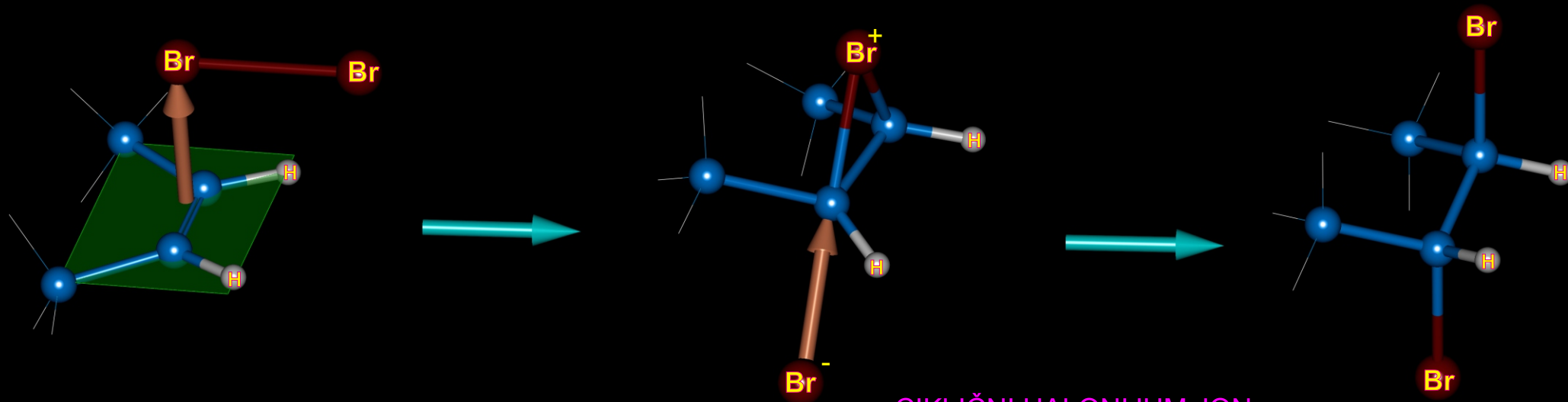
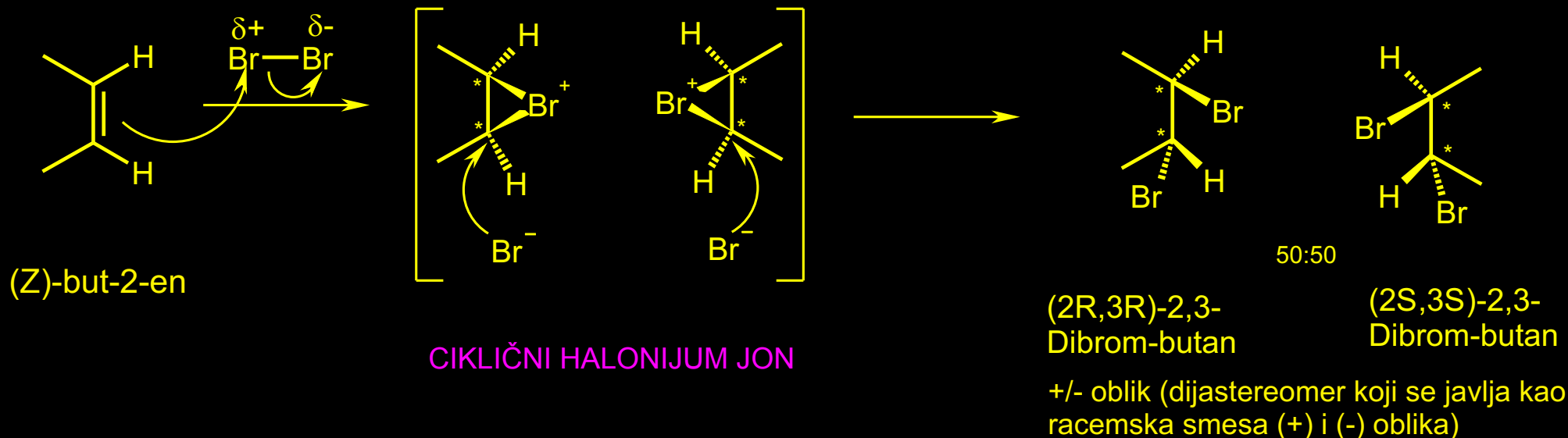


PRIMER: (*E*)-2-BUTEN i (*Z*)-2-BUTEN:



ADICIJA HALOGENA (Cl₂, Br₂) – MEHANIZAM

PRIMER: (Z)-2-BUTEN-a:



SLIKA 3D MODELA ISTE REAKCIJE

+/- oblik (dijastereomer koji se javlja kao racemska smesa (+) i (-) oblika)

ADICIJA HALOGENA (Cl, Br)



SIMETRIČNO SUPSTITUISANI ACIKLIČNI ALKENI REAGUJU SA HALOGENIMA (Cl₂, Br₂) TAKO ŠTO DAJU

DIJASTEREOMERNE 1,2-DIHALOALKANE I TO:

(Z) ALKENI DAJU +/- DIJASTEREOMER (E) ALKENI DAJU mezo DIJASTEREOMER



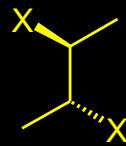
AutoNom Name:
(Z)-But-2-ene



+/-



AutoNom Name:
(E)-But-2-ene



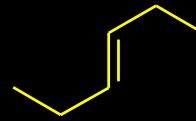
MEZO



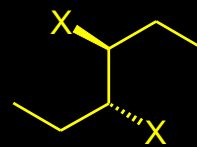
AutoNom Name:
(Z)-Hex-3-ene



+/-



AutoNom Name:
(E)-Hex-3-ene



MEZO



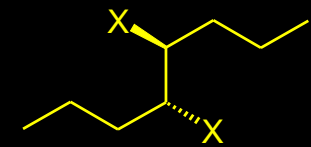
AutoNom Name:
(Z)-Oct-4-ene



+/-



AutoNom Name:
(E)-Oct-4-ene



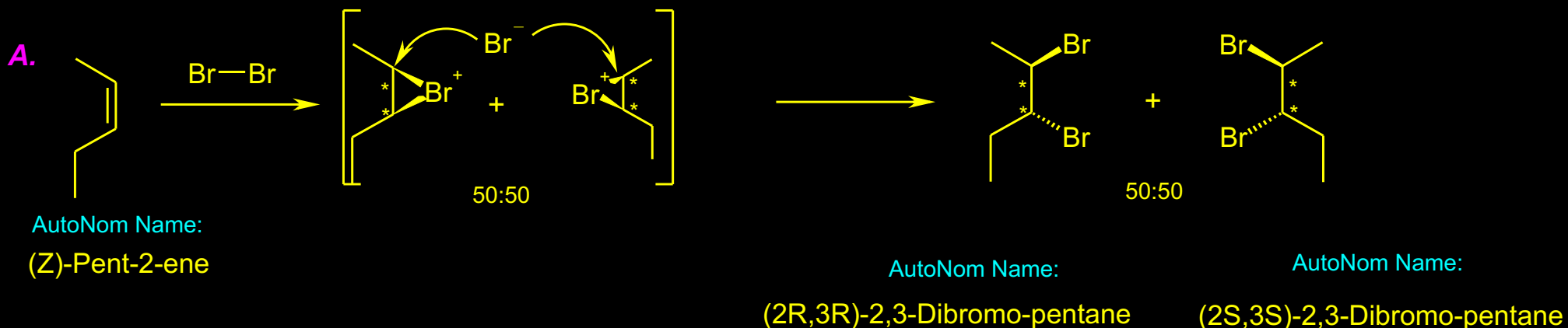
MEZO

ADICIJA HALOGENA (Cl₂, Br₂)

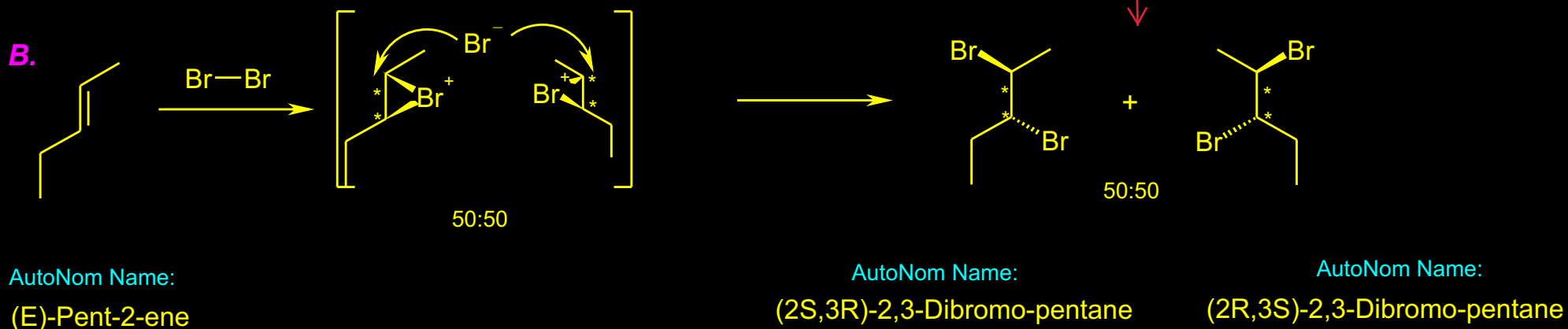


AKO ALKENI NISU SIMETRIČNO SUPSTITUISANI, TADA I IZ **Z** I IZ **E** ALKENA POSTAJU PO DVA ENANTIOMERA, U OBLIKU RACEMATA, PRIMERI A I B, PRIKAZANI NIŽE. OVA DVA PARA ENANTIOMER SE MEĐUSOBNO ODOSE KAO DIJASTEREOMERI-

PRIMER: ADICIJA BROMA NA 2-PENTEN



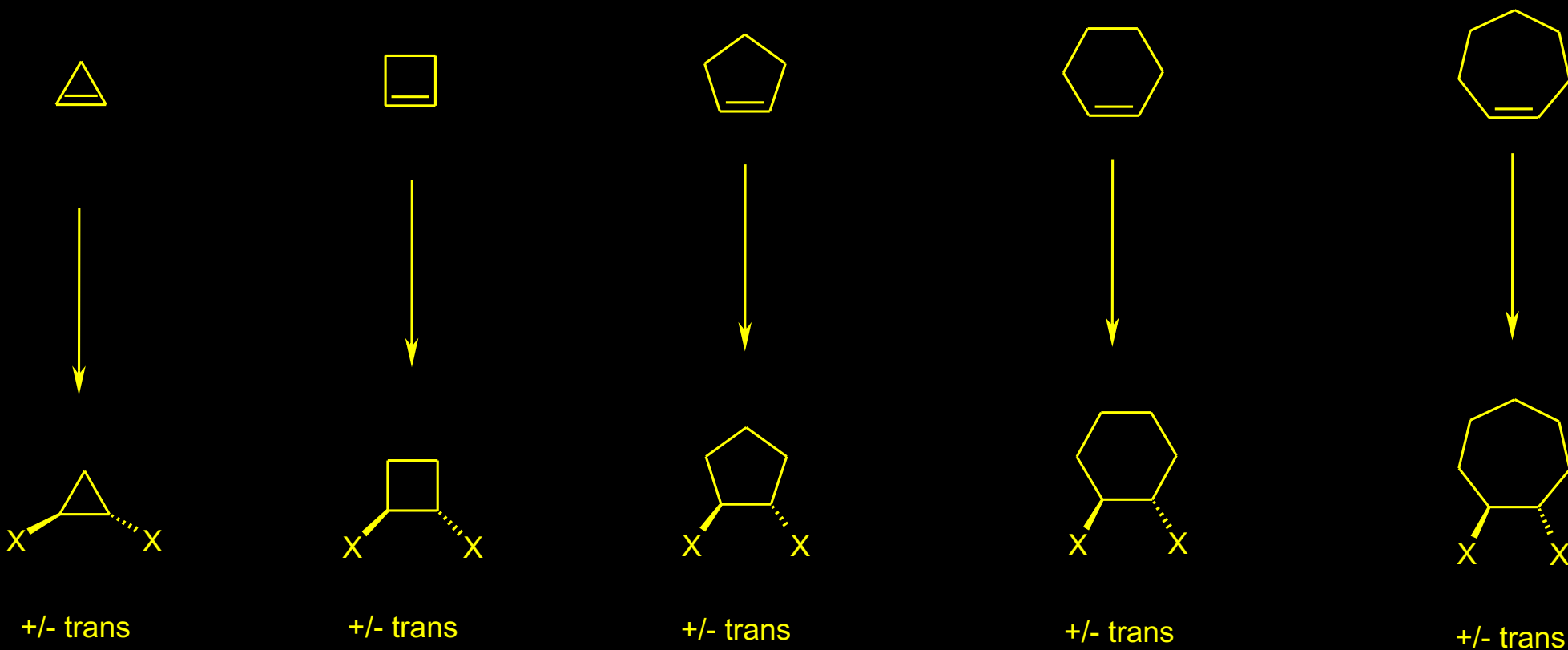
MEĐUSOBNO SE ODOSE KAO DIJASTEREOMERI





ADICIJA HALOGENA (Cl_2 , Br_2)

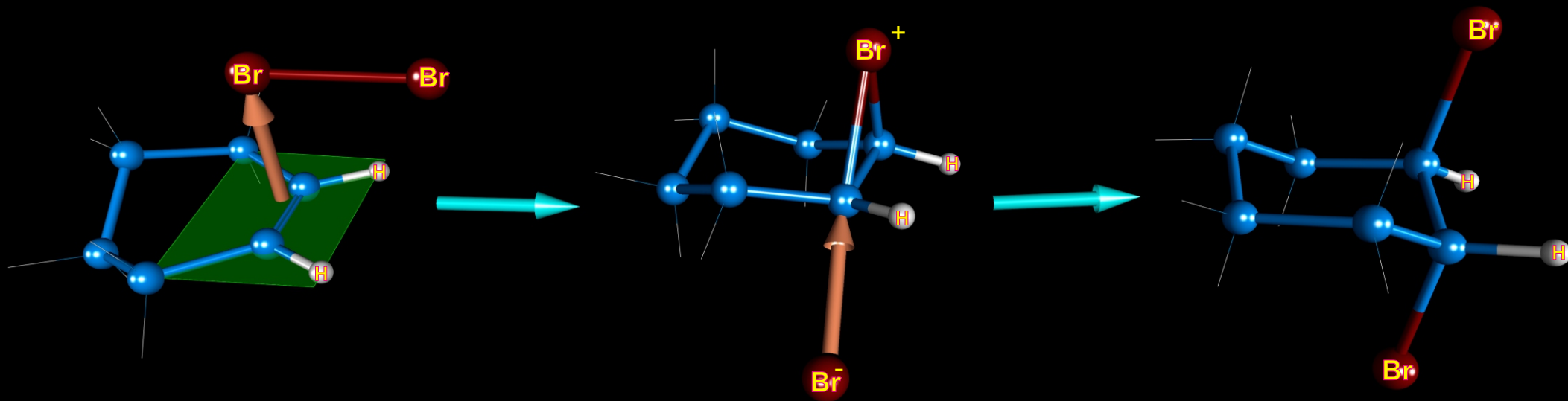
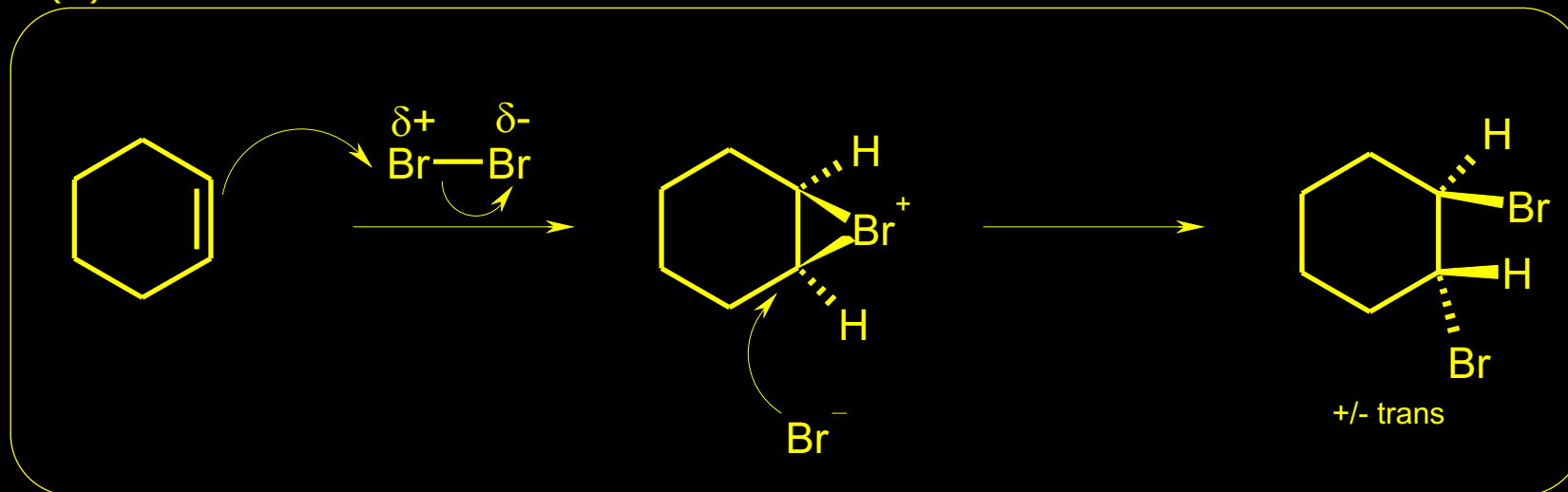
SIMETRIČNI CIKLIČNI ALKENI SA 3-7 C ATOMA U PRSTENU POSTOJE SAMO KAO **Z** (*cis*) DIJASTEREOMERI, JER SU **E** (*trans*) DIJASTEREOMERI TERMODINAMIČKI NESTABILNI I RASPADAJU SE (PRAKTIČNO NE POSTOJE KAO TAKVI). U TIM SLUČAJEVIMA, ADICIJOM HALOGENA POSTAJU ISKLJUČIVO +/- *trans* 1,2-DIHALOCIKLOALKANI.





ADICIJA HALOGENA (Cl_2 , Br_2)

PRIMER: (Z)-CIKLOHEKSEN:



SLIKA 3D MODELA ISTE REAKCIJE;

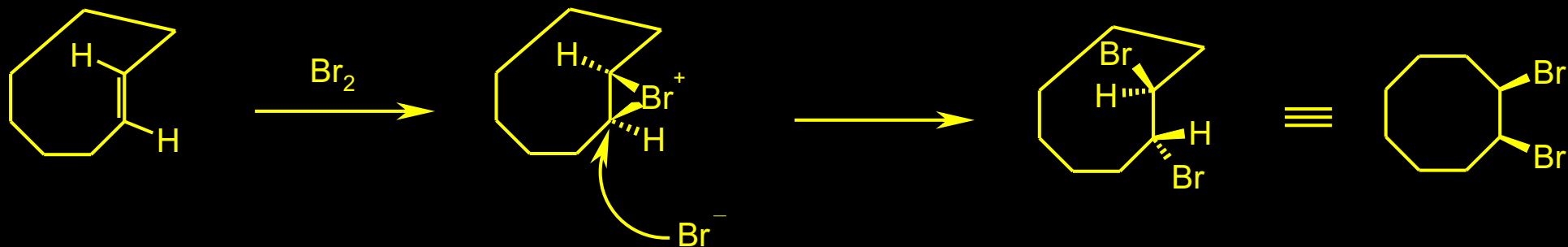
+/- oblik (dijastereomer koji se javlja kao racemska smesa dva enantiomera)



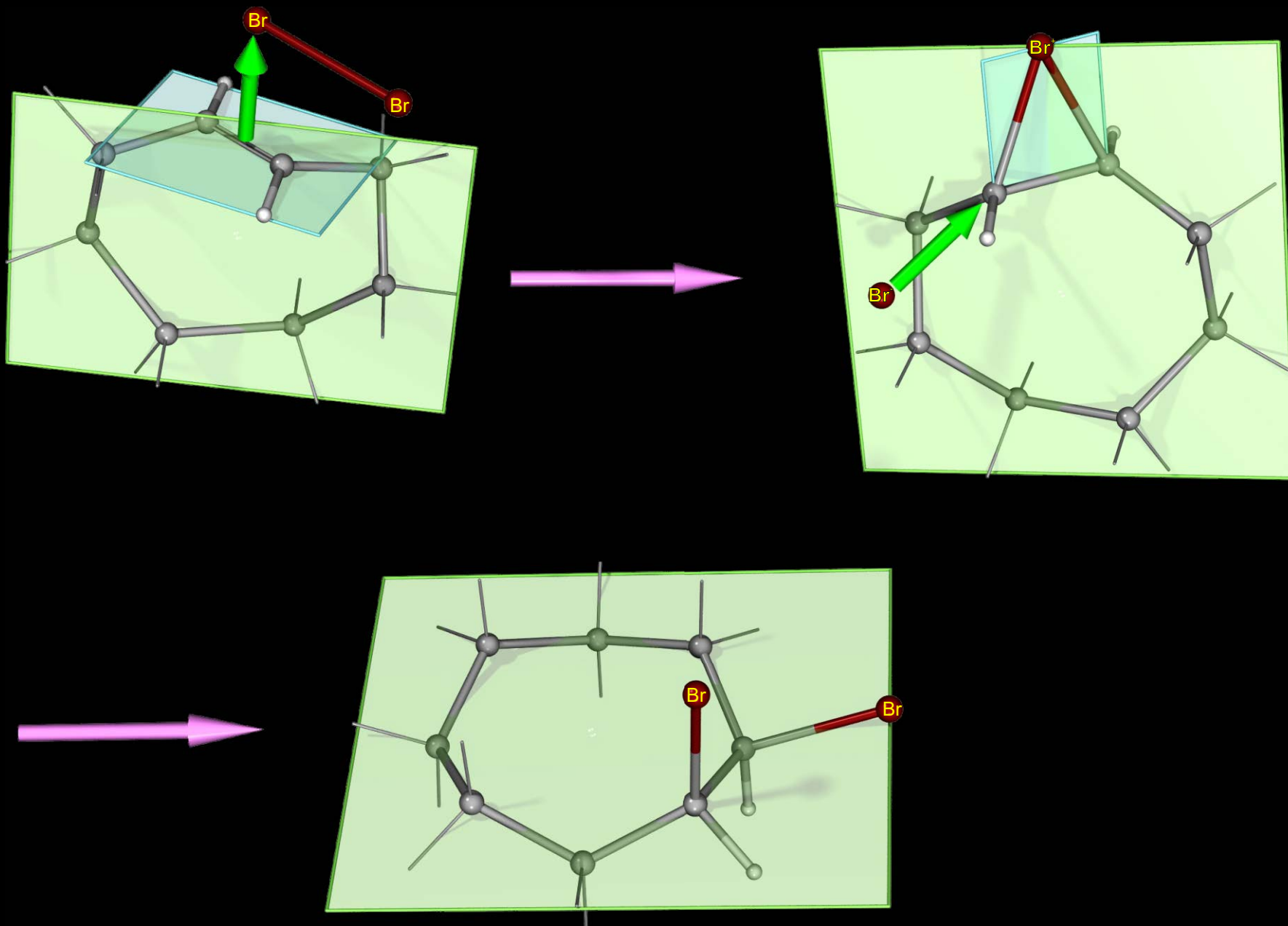
SIMETRIČNI CIKLIČNI ALKENI SA 8 I VIŠE C ATOMA U PRSTENU POSTOJE I KAO **Z** (*cis*) I KAO **E** (*trans*) DIJASTEREOMERI.

ADICIJOM HALOGENA NA **Z** (*cis*) CILOOALKENE POSTAJU ISKLJUČIVO +/- *trans* 1,2-DIHALOCIKLOALKANI, DOK IZ **E** (*trans*) CILOOALKENA POSTAJU ISKLJUČIVO *cis* (mezo) 1,2-DIHALOCIKLOALKANI.

PRIMER: ADICIJA BROMA NA **E** (*trans*) CIKLOOKTEN.

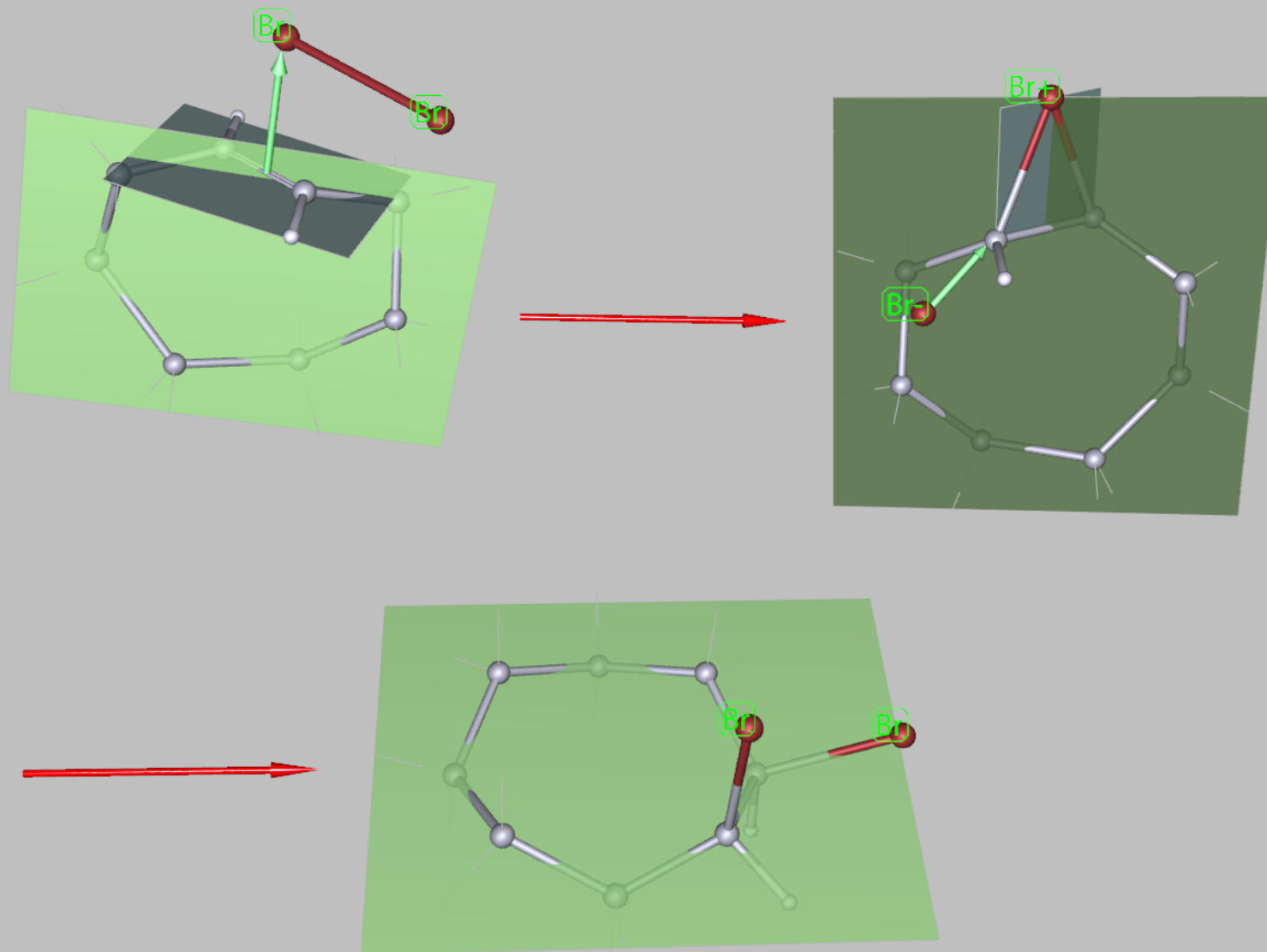


PRIMER: ADICIJA BROMA NA *E* (trans) CIKLOOKTEN.

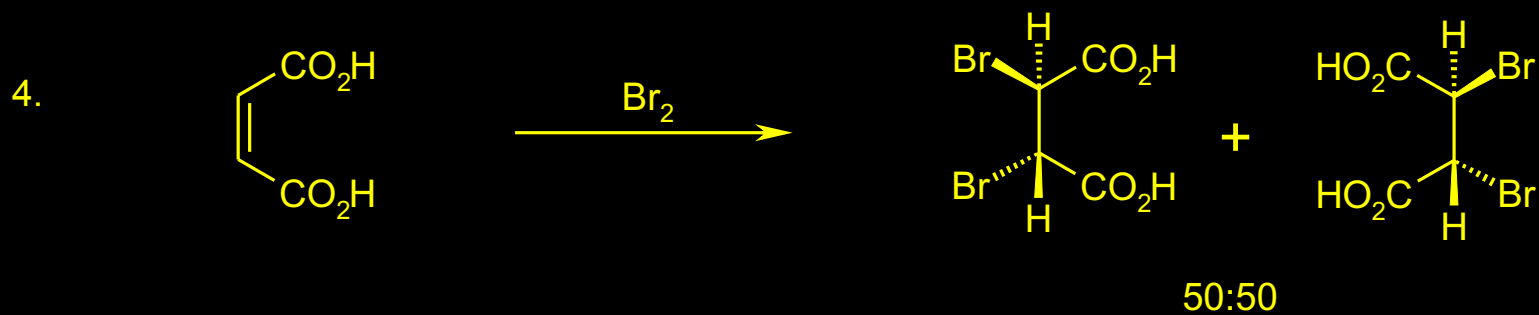
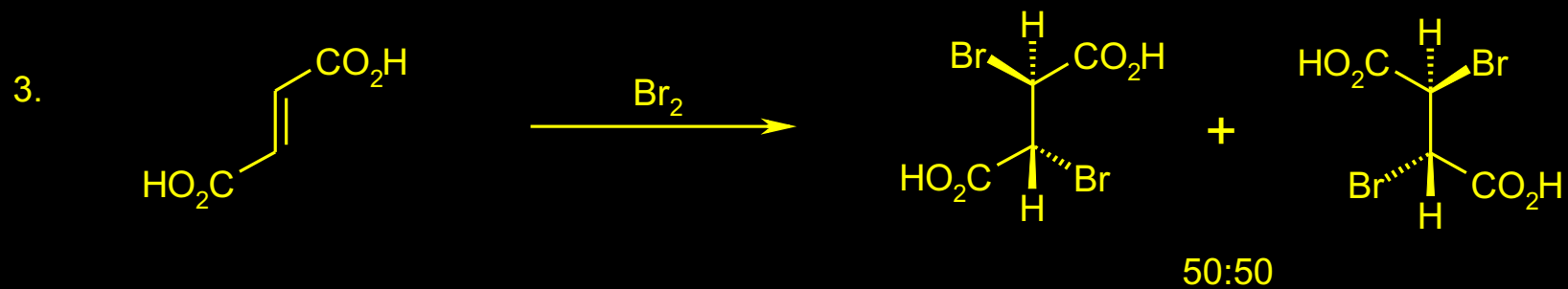
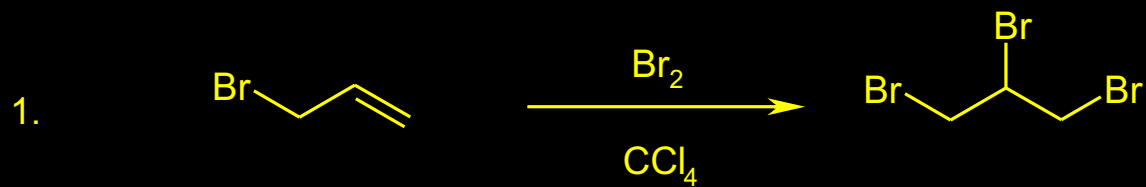


SLIKA 3D MODELA ADICIJA BROMA NA *E* (trans) CIKLOOKTEN.

PRIMER: ADICIJA BROMA NA *E* (*trans*) CIKLOOKTEN: AKTIVNI 3D MODEL



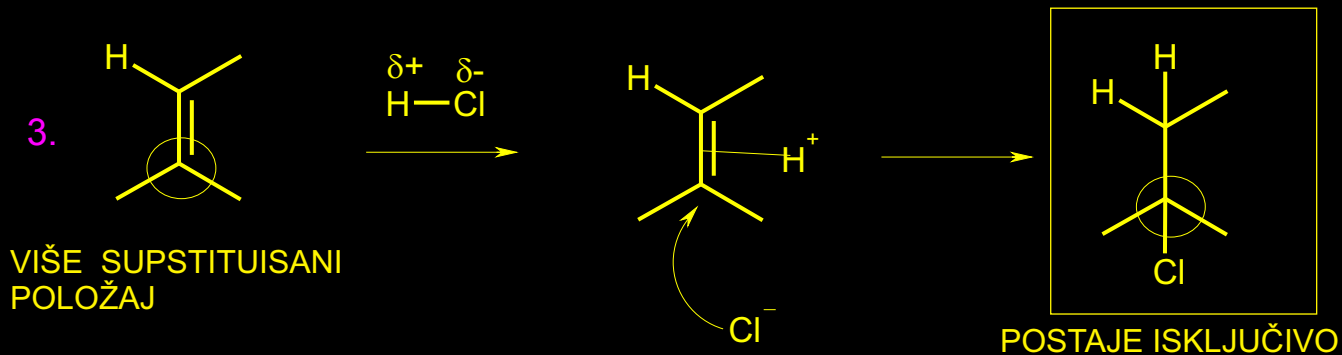
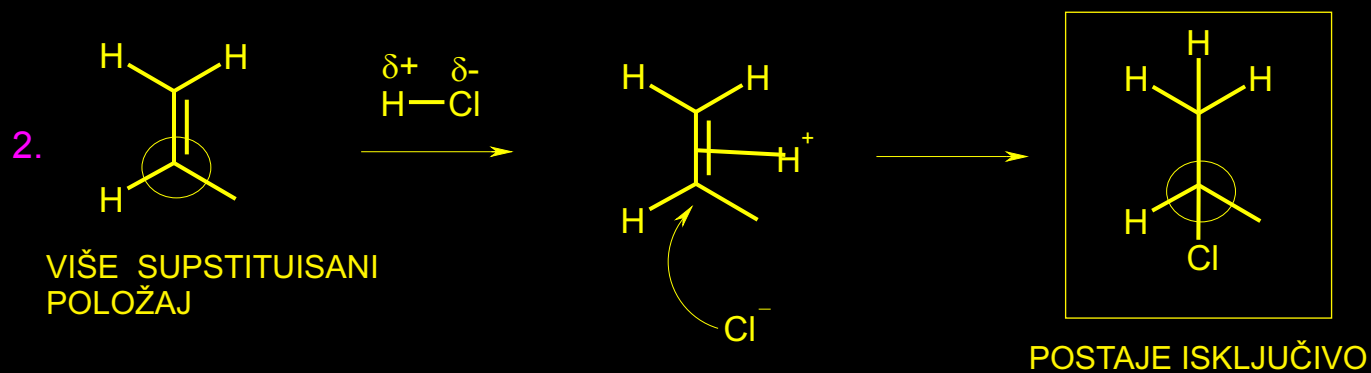
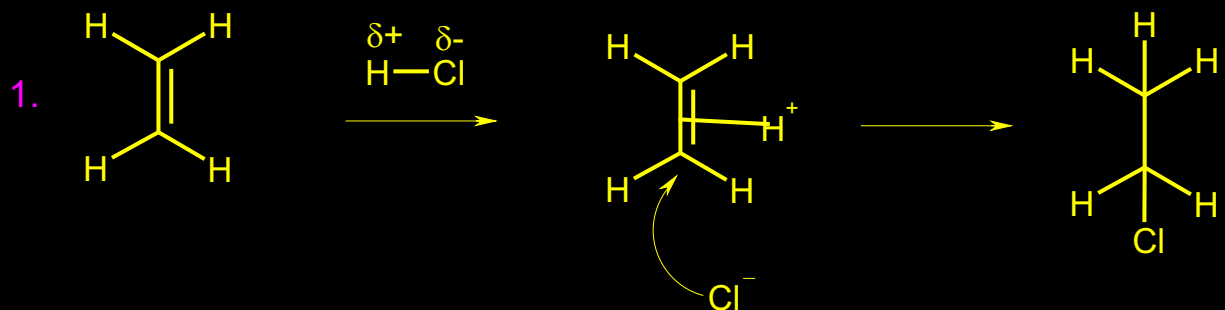
ADICIJA HALOGENA (Cl₂, Br₂): PRIMERI



2. ADICIJA HALOGENOVODONIKA PO MARKOVNIK-OVU (MARKOVNIKOV)

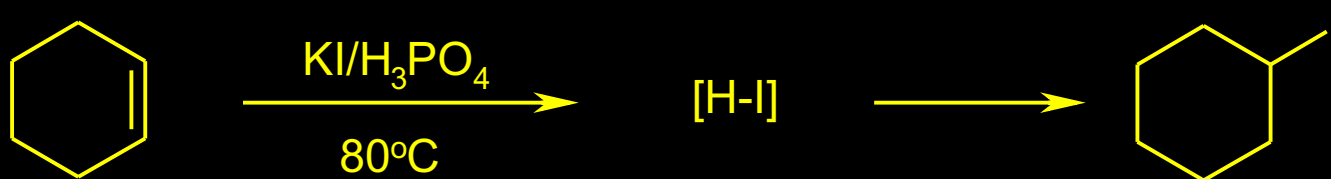


KADA SE HALOGENOVODONICI ADIRAJU NA ALKENE JONSKIM MEHANIZMOM, POSTAJU VIŠE SUPSTITUISANI HALOGEN-ALKANI. REAKCIJA SE ODVIJA PREKO INTERMEDIJERA KOJI JE SLIČAN KARBOKATJONU, TAKO DA POSTAJE VIŠE SUPSTITUISANI "KARBOKATJON" A TIME I VIŠE SUPSTITUISANI HALOGENALKAN.



ADICIJA HALOGENOVODONIKA PO MARKOVNIK-OVU (MARKOVNIKOV)

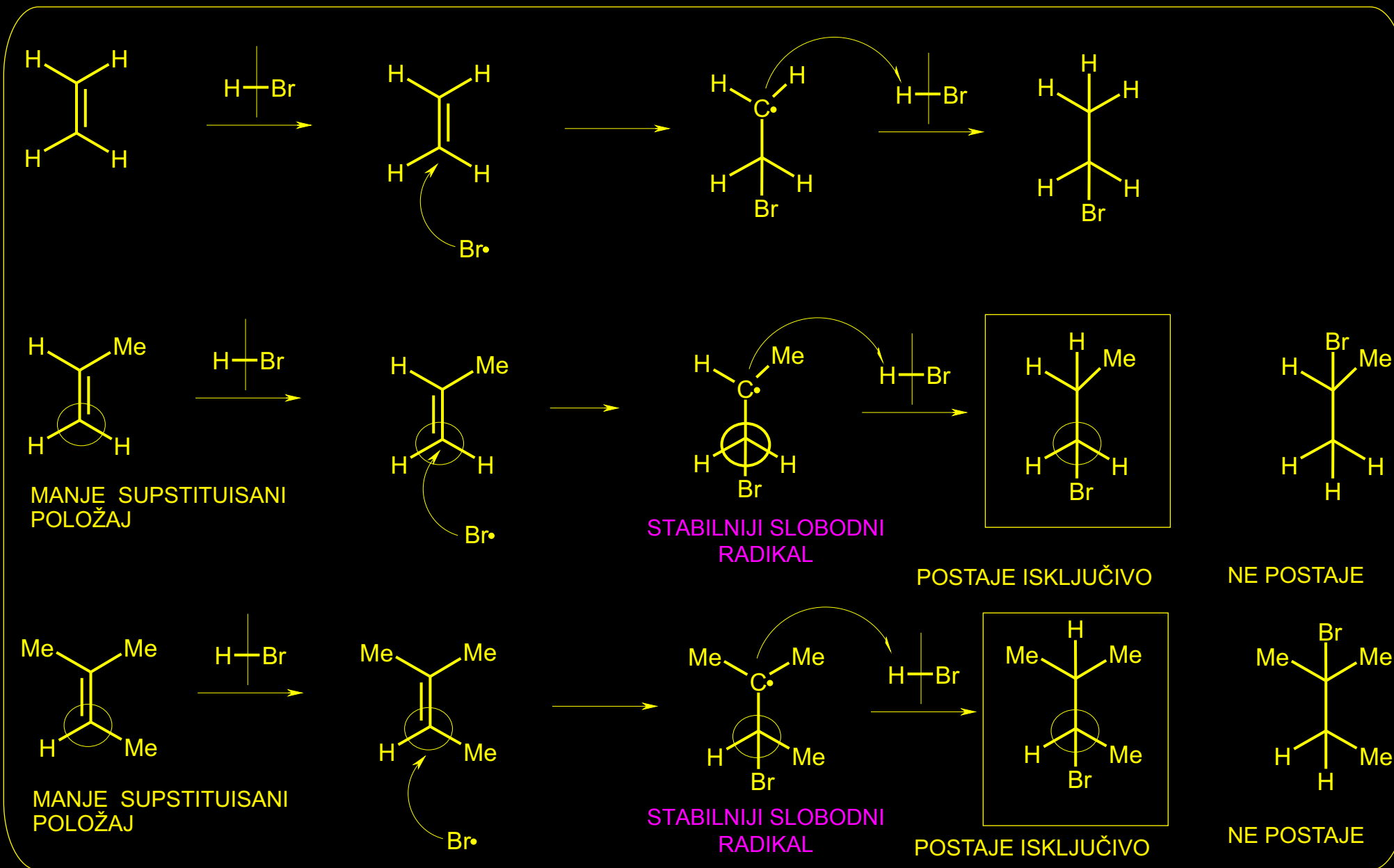
ELEKTROFILNA ADICIJA JODOVODONIČNE KISELINE NA ALKENE



ADICIJA BROMOVODONIKA PO ANTI-MARKOVNIK-OVU (MARKOVNIKOV)



KADA SE H-Br ADIRA NA ALKENE RADIKALSKIM MEHANIZMOM, POSTAJU MANJE SUPSTITUISANI HALOGEN-ALKANI. RAZLOG JE U STABILNOSTI INTERMEDIJERNOG SLOBODNOG RADIKALA. STABILNOST SLOBODNIH RADIKALA RASTE U NIZU: PRIMARNI < SEKUNDARNI < TERCIJERNI



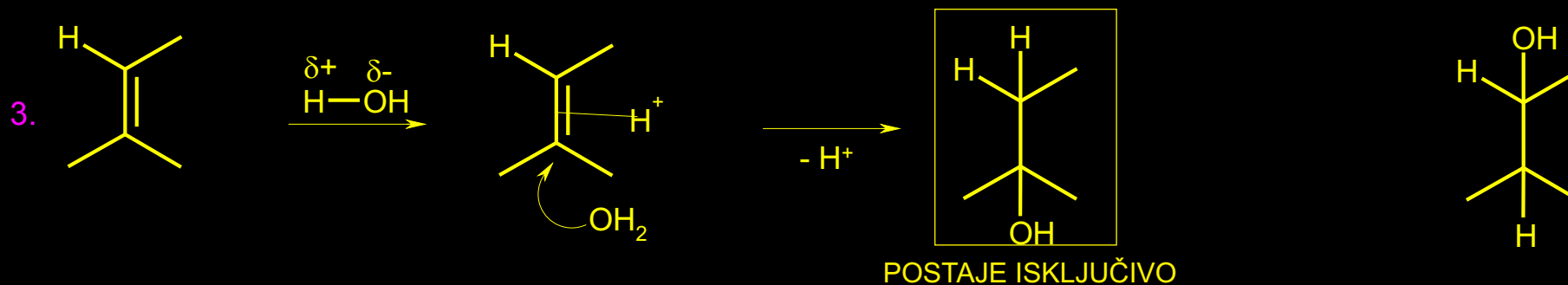
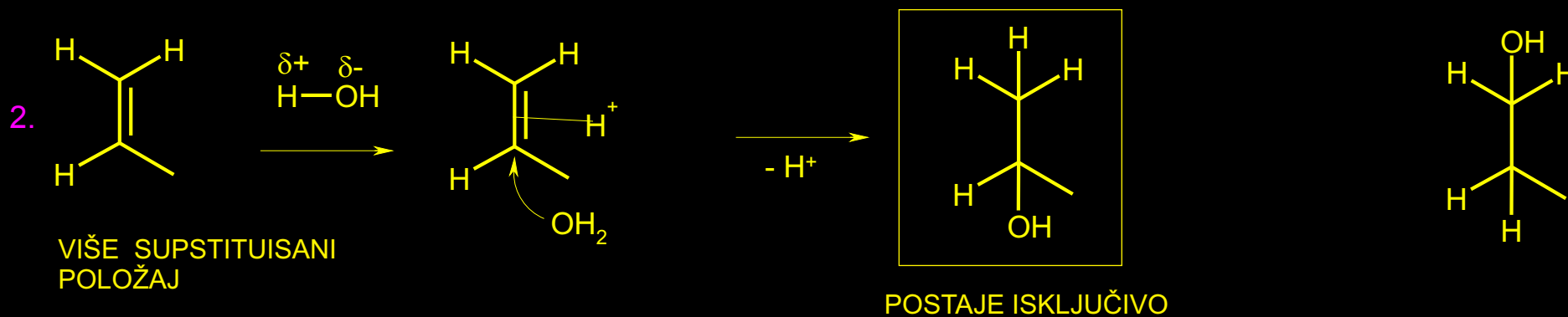
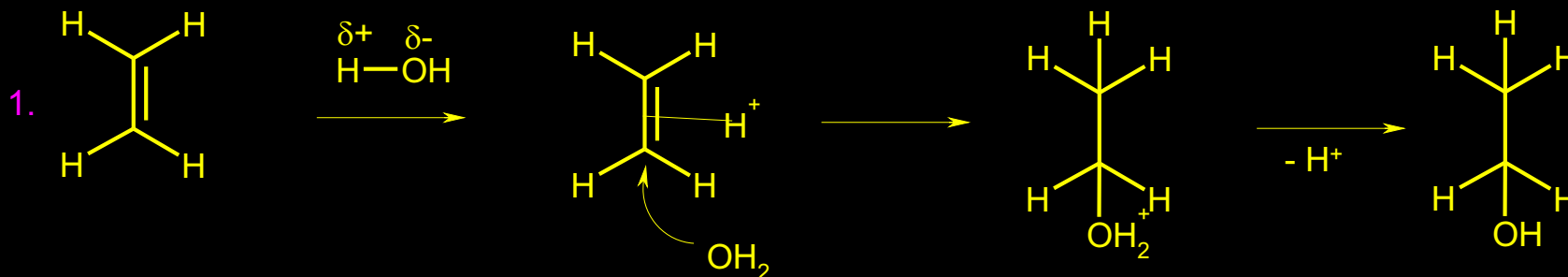
ADICIJA VODE I ALKOHOLA NA ALKENE



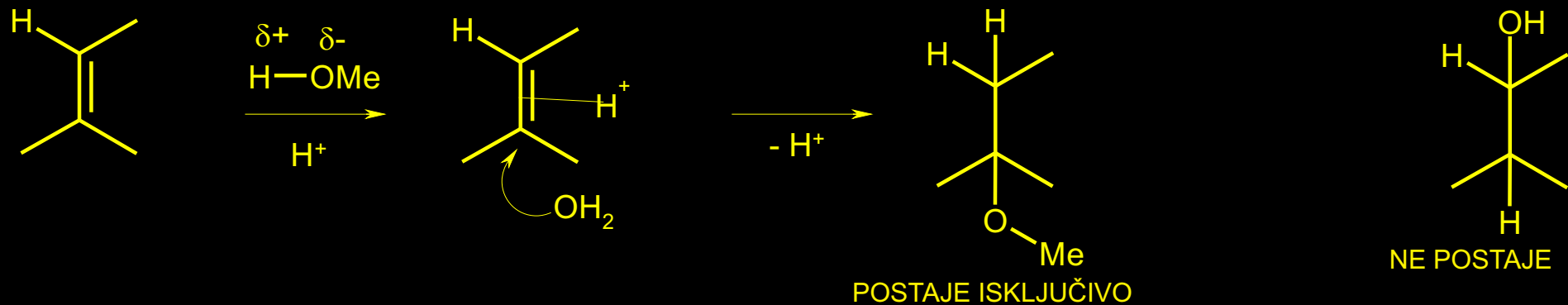
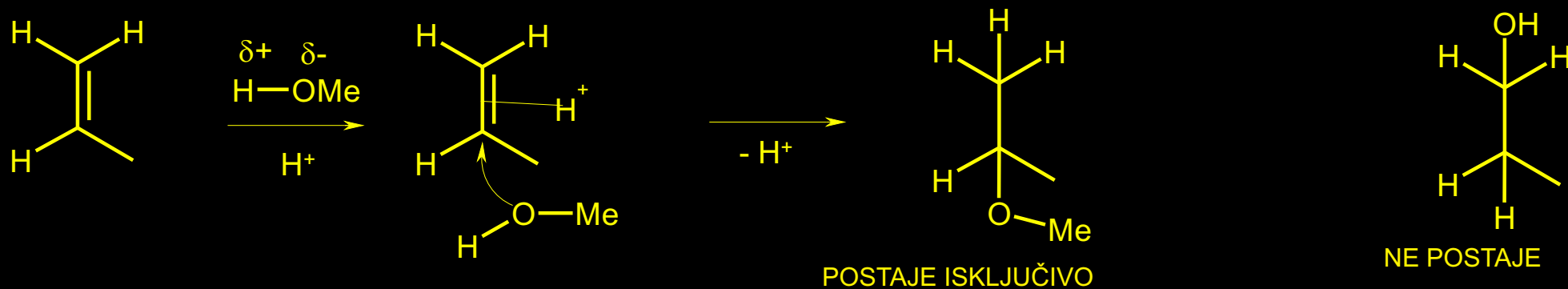
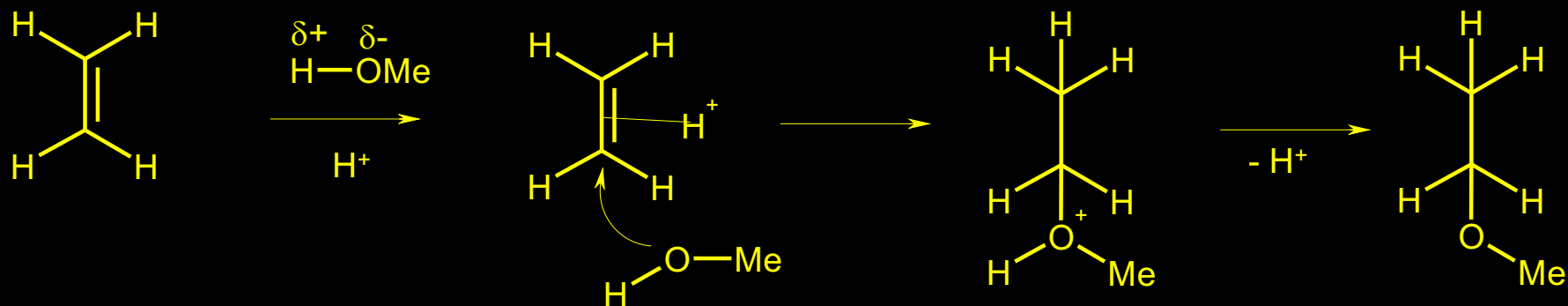
-VODA I ALKOHOLI SE ADIRAJU NA ALKENE NA ISTI NAČIN KAO I HALOGENOVODONOCI - JONSKIM MEHANIZMOM.

ORIJENTACIJA ADICIJE JE PREMA MARKOVNIKOVU.

NEOPHODNO JE KORISTITI JAKE ALI NE-NUKLEOFILNE KISELINE KAO KATALIZATORE (H_2SO_4 , $HClO_4$, CH_3SO_3H) KAKO BI SE IZBEGLA ADICIJA NUKLEOFILA UMESTO VODE ODN. ALKOHOLA.



ADICIJA ALKOHOLA NA ALKENE -POSTAJU ETRI

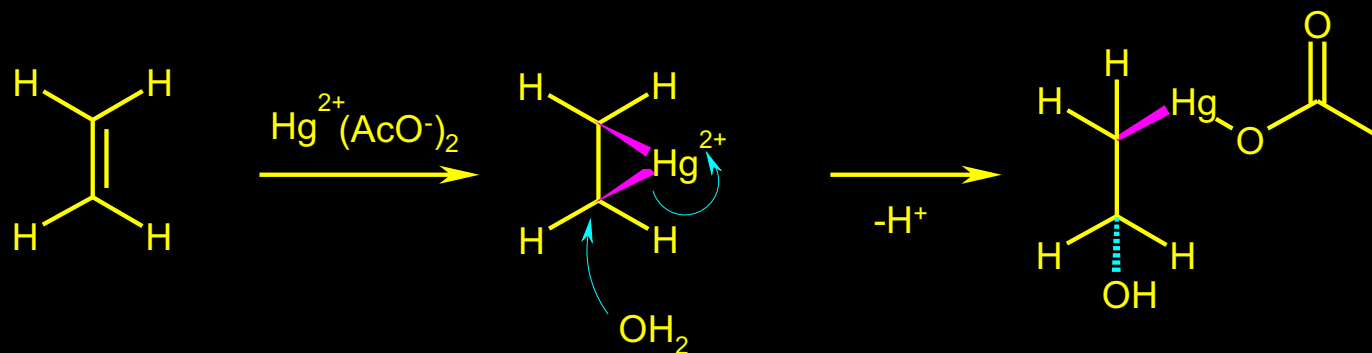




POSTAJANJE ALKOHOLA ADICIJOM VODE NA ALKENE REAKCIJOM OKSIMERKUROVANJA

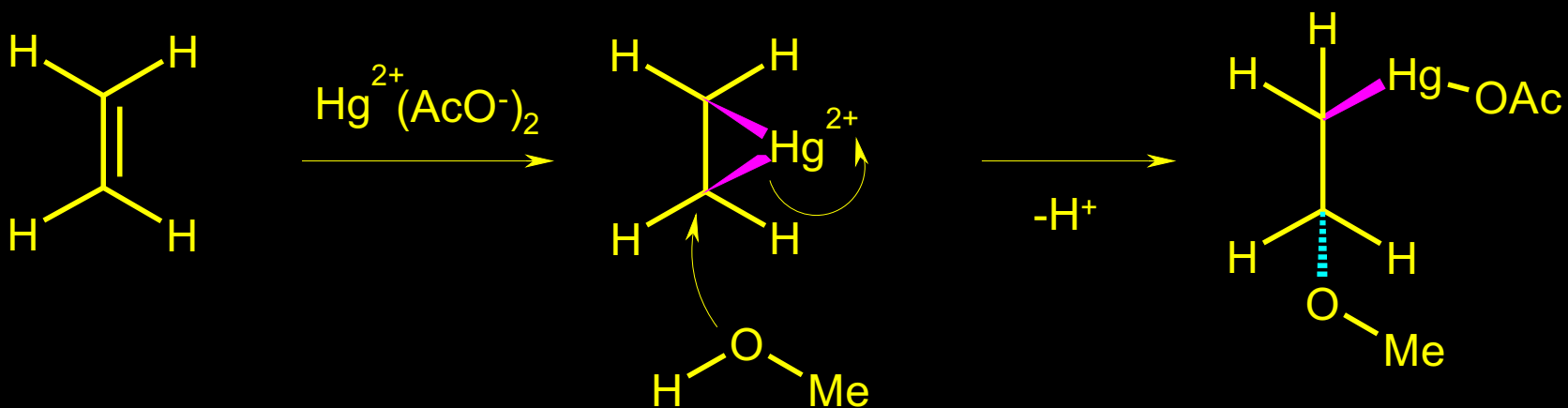
NA ISTI NAČIN, ADICIJOM ALKOHOLA NA ALKENE POSTAJU ETRI

Hg^{2+} JON JE ELEKTROFIL KOJI SE ADIRA NA $\text{C}=\text{C}$ VEZU (slično kao Br^+) pri čemu postaje relativno stabilno organo-živino jedinjenje. Redukcijom veze $\text{C}-\text{Hg}^+$, pomoću NaBH_4 , postaje veza $\text{C}-\text{H}$. Ukupno, reakcija predstavlja adiciju vode ili alkohola na $\text{C}=\text{C}$ vezu, ali pod blagim uslovima (bez upotrebe jakih kiselina) čime se postižu visoki prinosi željenog proizvoda - alkohola odn. etra. Orijentacija adicije je isključivo prema Markovnikovu.

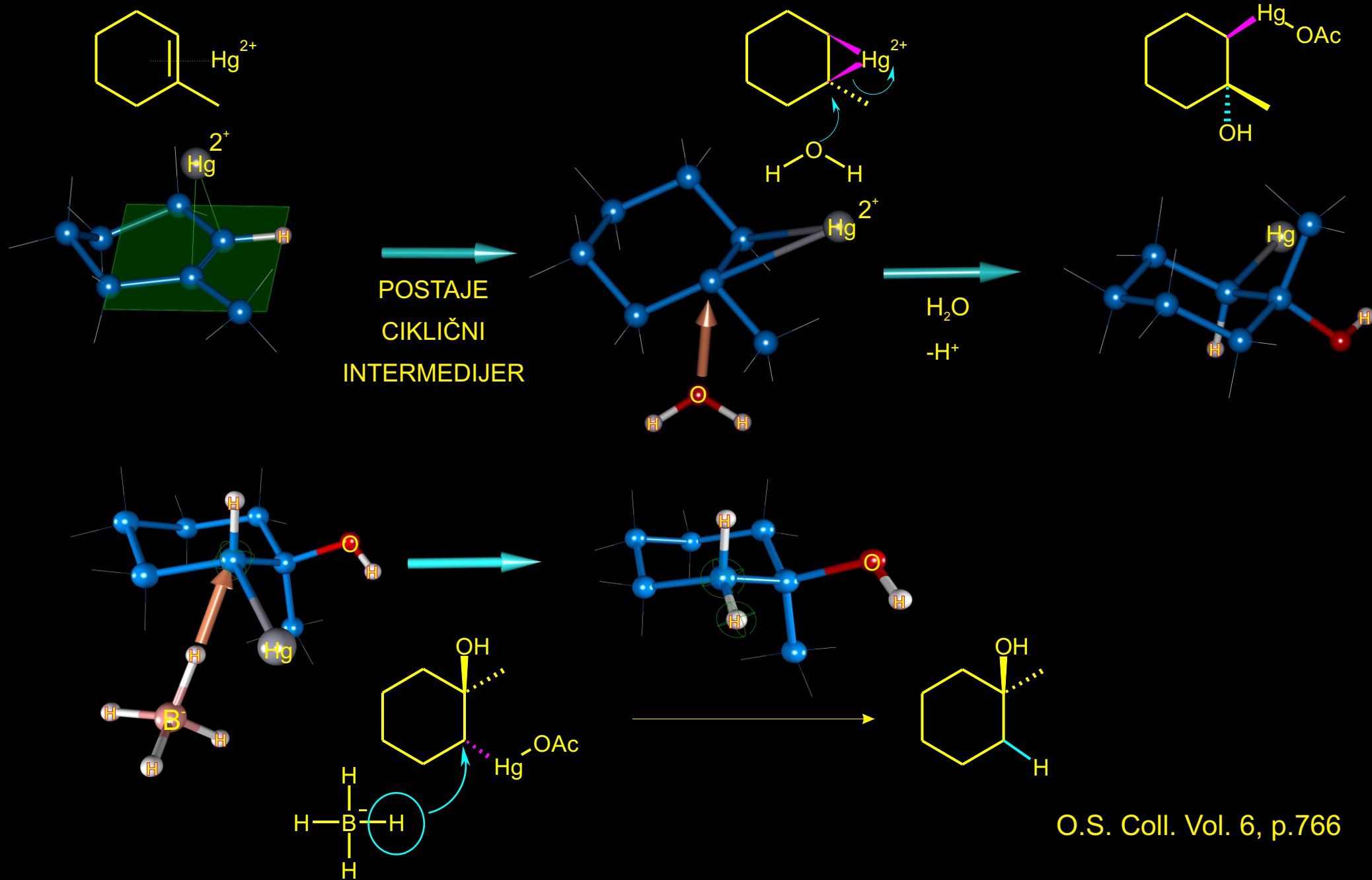


PRIMEDBA: VEZA $\text{Hg}-\text{OAc}$ IMA I JONSKI I KOVALENTI KARAKTER. U REAKCIONOJ SHEMI JE PRIKAZANA KAO KOVALENTNA.

POSTAJANJE ETARA ADICIJOM ALKOHOLA NA ALKENE REAKCIJOM OKSIMERKUROVANJA

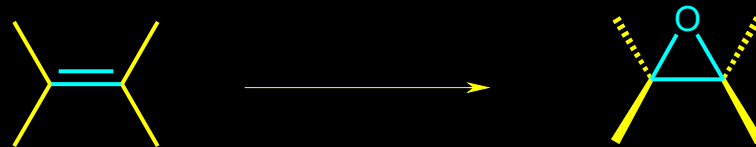


POSTAJANJE ETARA ADICIJOM ALKOHOLA NA ALKENE REAKCIJOM OKSIMERKUROVANJA

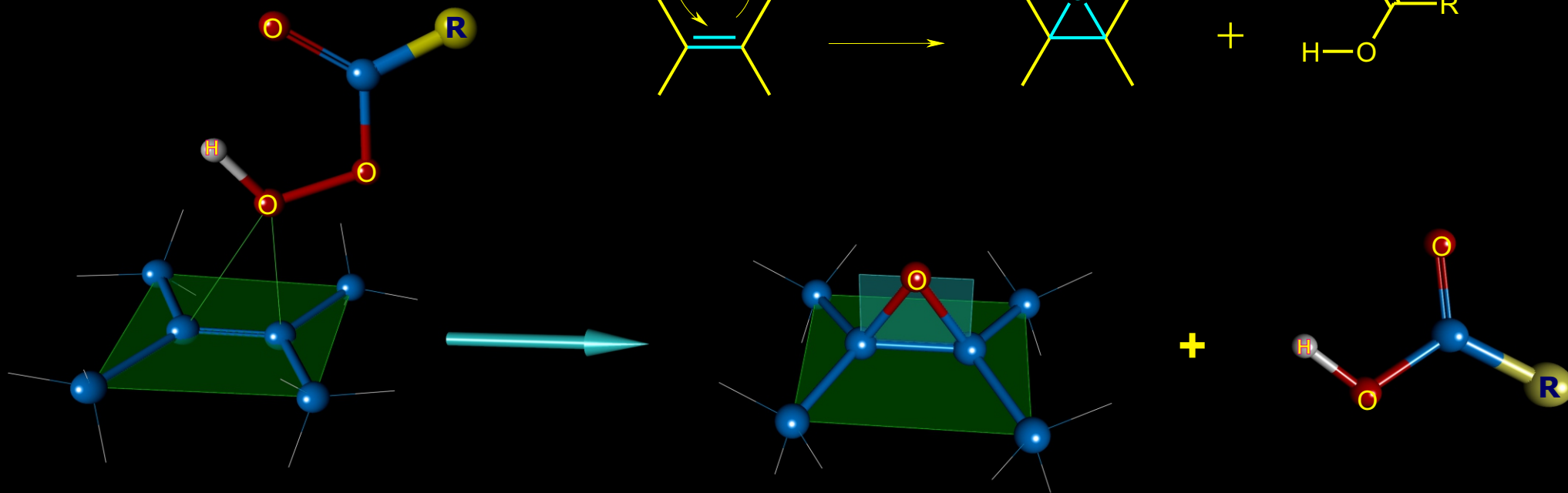
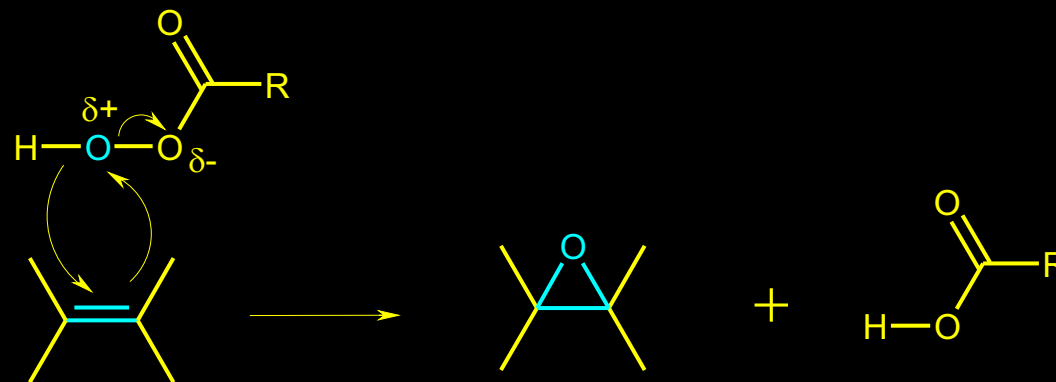




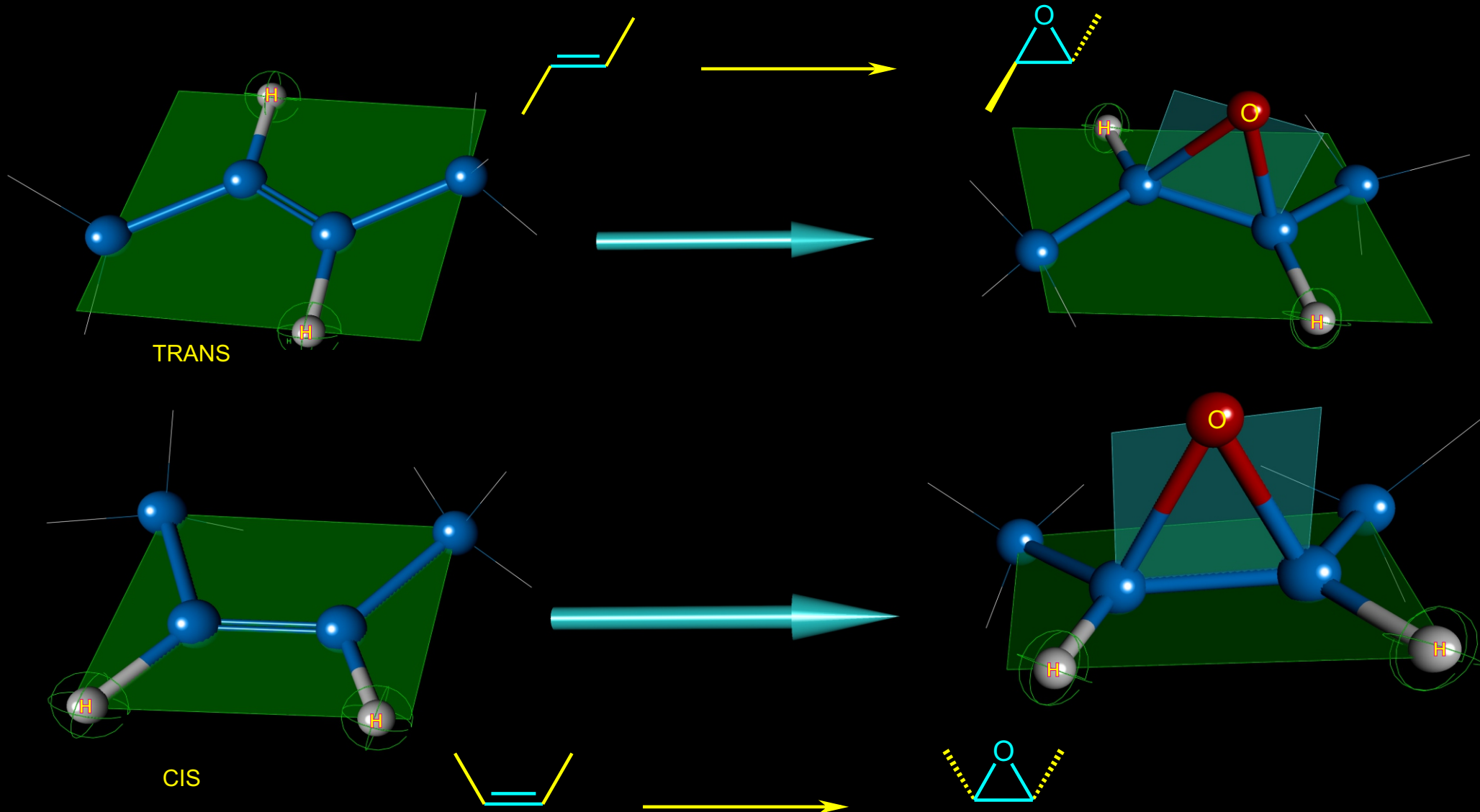
EPOKSIDACIJE ALKENA



MEHANIZAM EPOKSIDACIJE ALKENA PERKISELINAMA

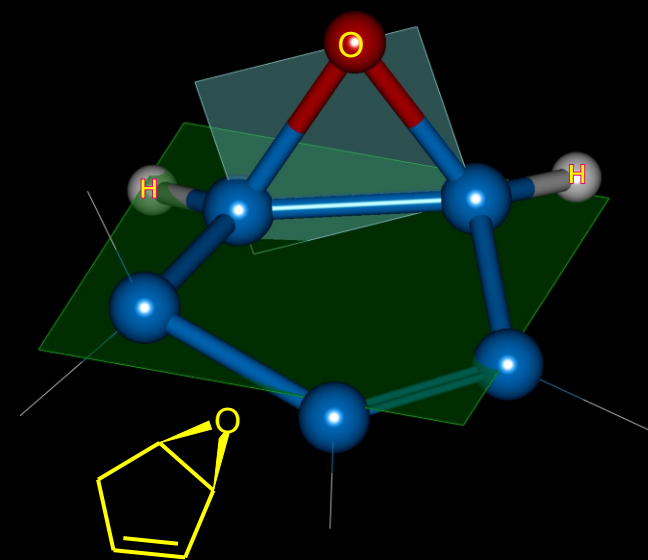
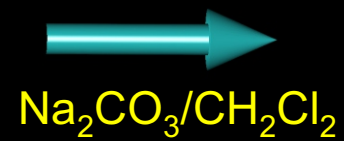
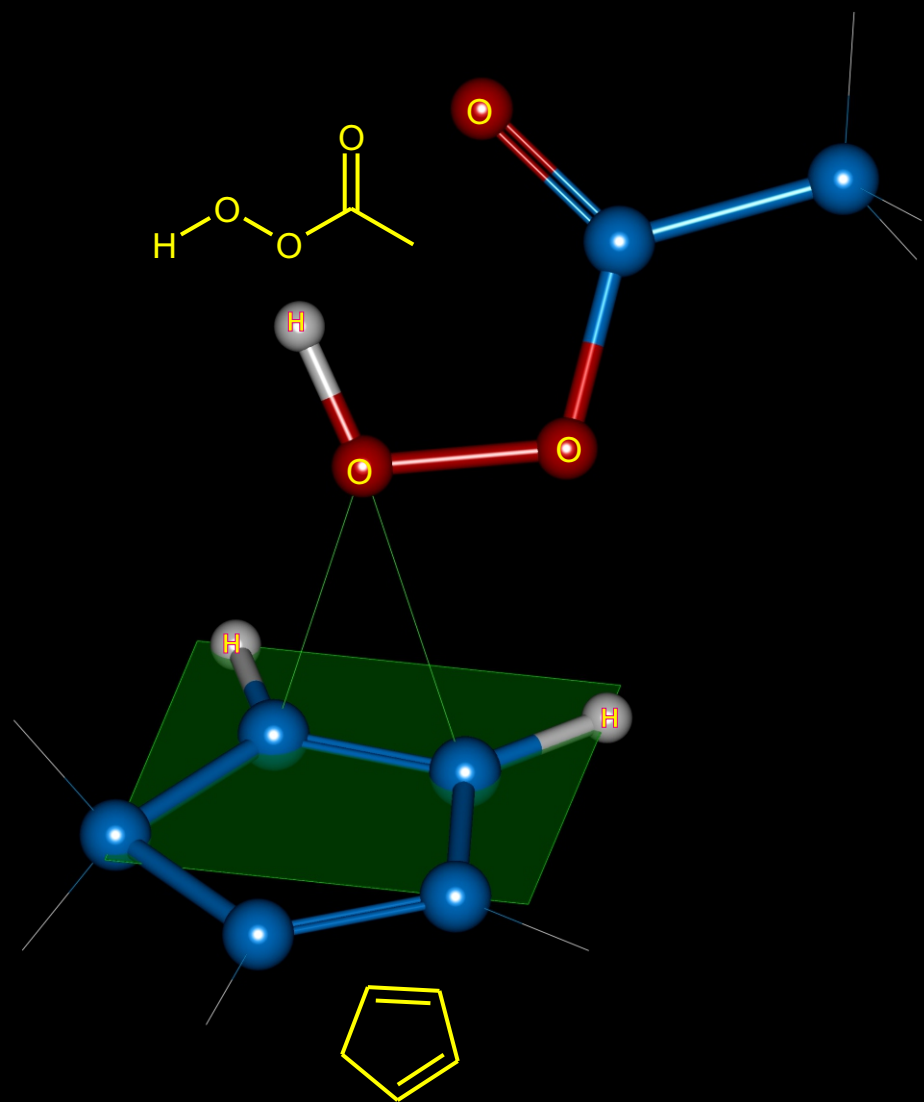


STEREOHEMIJA EPOKSIDACIJE ALKENA



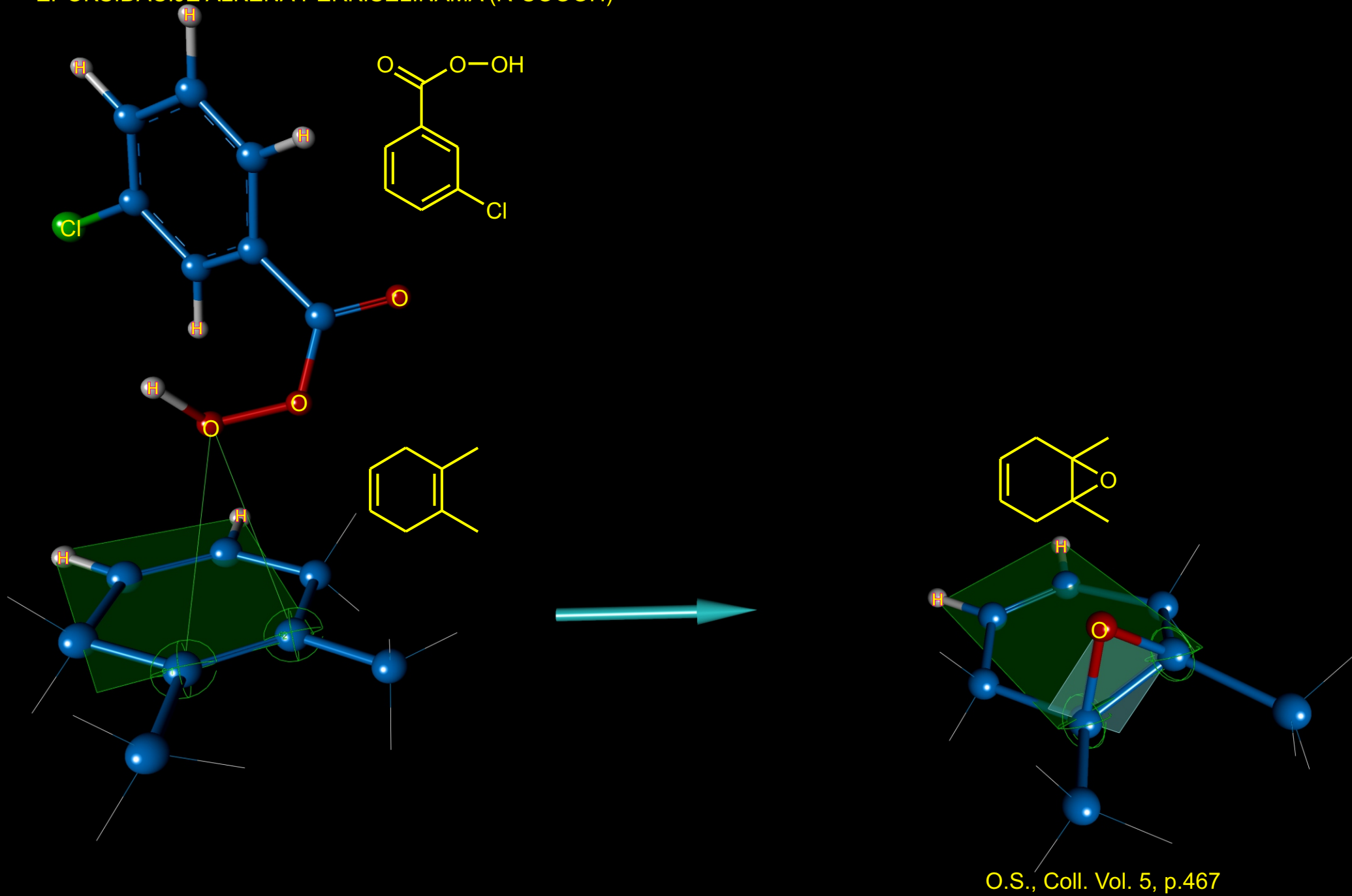
EPOKSIDACIJA JE STEREOSELEKTIVNA JER GRUPE KOJE SU U TRANS POLOŽAJU KOD ALKENA OSTAJU TRANS I KOD POSTALOG EPOKSIDA. ISTO VAŽI I ZA GRUPE KOJE IMAJU CIS KONFIGURACIJU

EPOKSIDACIJE ALKENA PERKISELINAMA (R-COOOH)

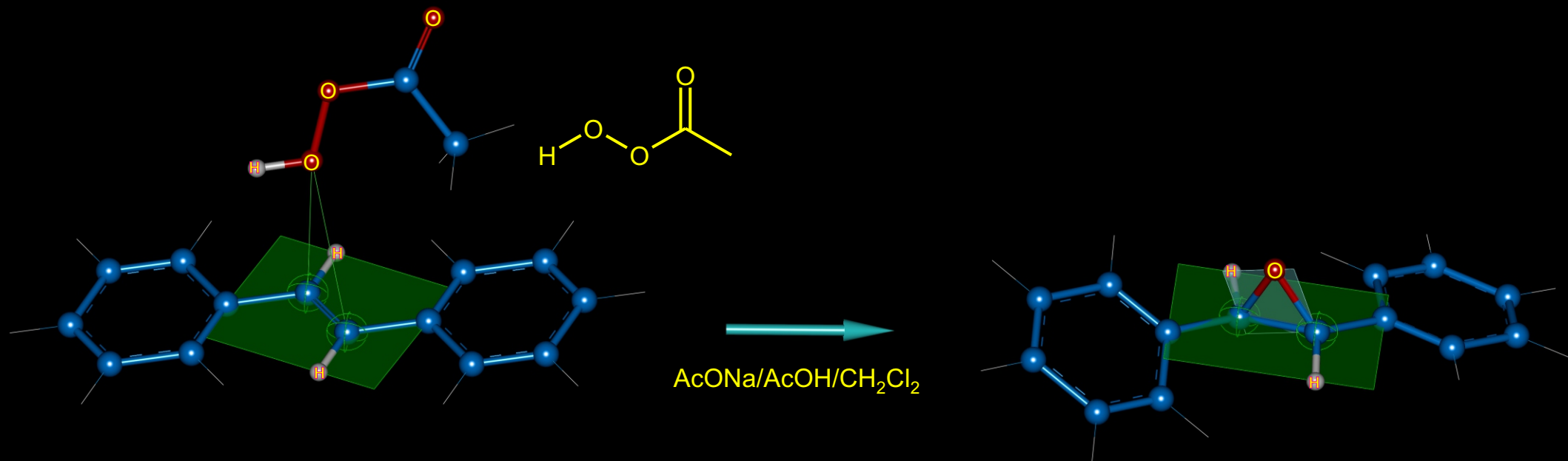


O.S., Coll. Vol. 5, p.414

EPOKSIDACIJE ALKENA PERKISELINAMA (R-COOOH)



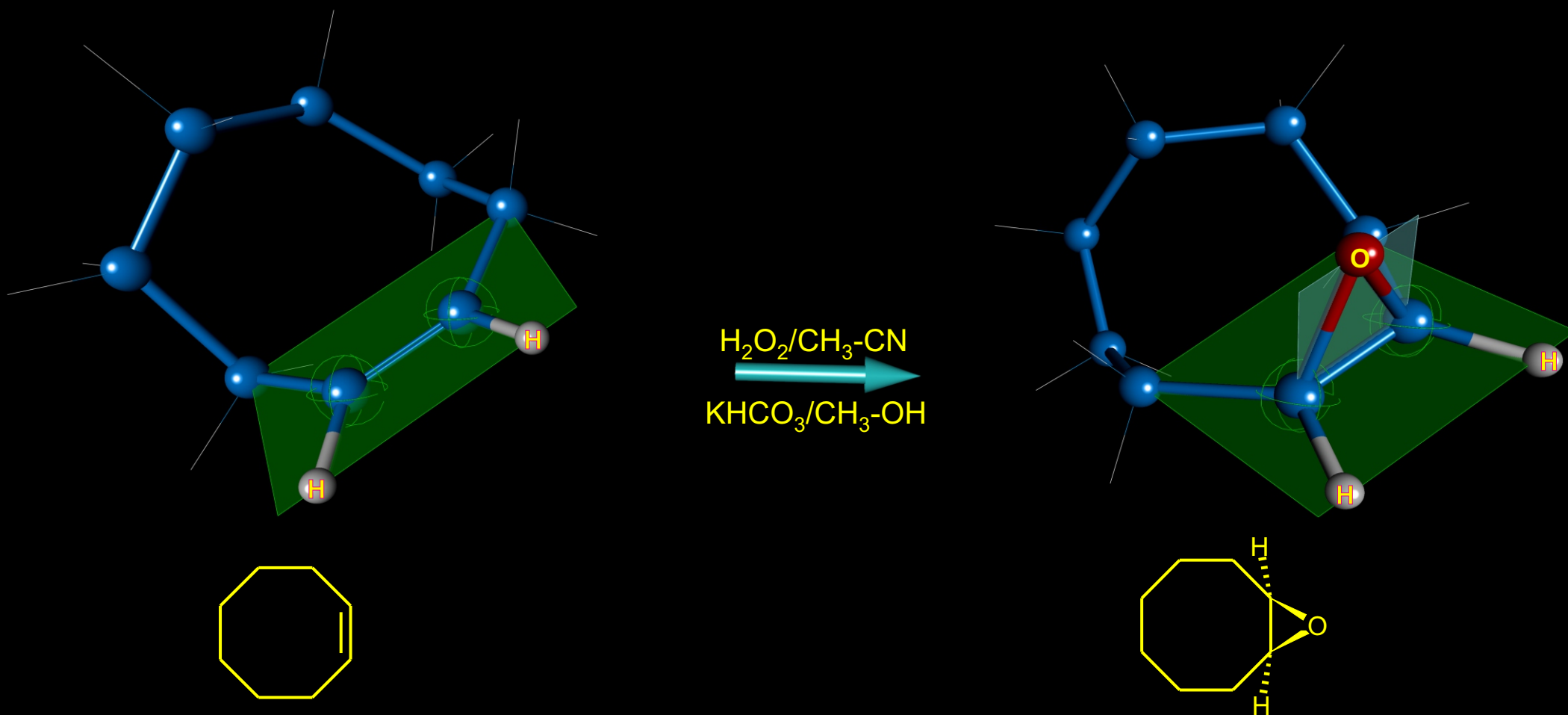
EPOKSIDACIJE ALKENA PERKISELINAMA (R-COOOH)



EPOKSIDACIJE ALKENA

EPOKSIDACIJE ALKENA VODONIK-PEROKSIDOM (H₂O₂) ILI ORGANSKIM PEROKSIDIMA R-O-O-R

NEAKTIVIRANI (NEKONJUGOVANI) ALKENI TEŠKO REAGUJU SA H₂O₂ POD OBIČNIM USLOVIMA, ALI U PRISUSTVU ACETONITRILA KAO KO-REAGENSA LAKO DOLAZI DO EPOKSIDACIJE

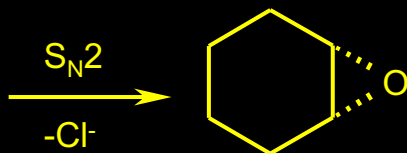
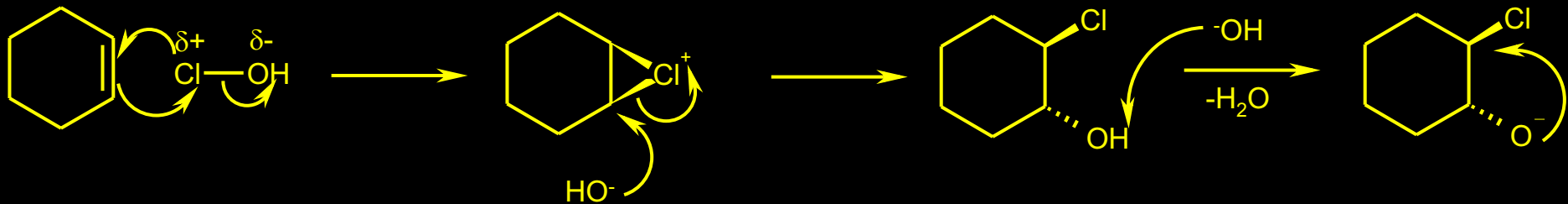




EPOKSIDI TAKOĐE POSTAJU IZ ALKENA U DVE FAZE - PRVO ADICIJOM HIPOHLORNE (HO-Cl) ili HIPOBROMNE KISELINE (HO-Br) A ZATIM CIKLIZACIJOM POSTALIH HLOR-HIDRINA ILI BROM-HIDRINA, DO EPOKSIDA. U NEKIM SLUČAJEVIMA CIKLIZACIJA JE SPONTANA, TAKO DA SE INTERMEDIJERNI HALOHIDRINI NE IZOLUJU. POSTOJE BROJNE MODIFIKACIJE OVE METODE.

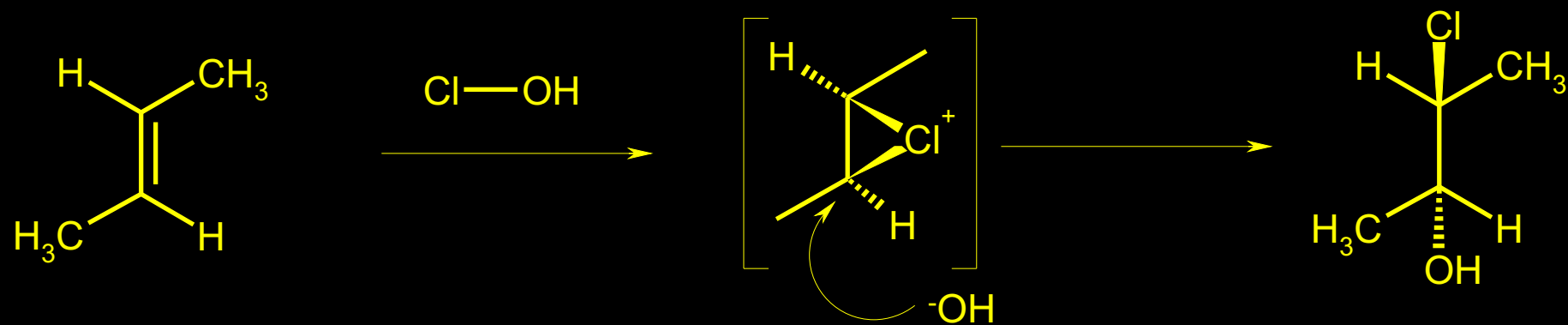
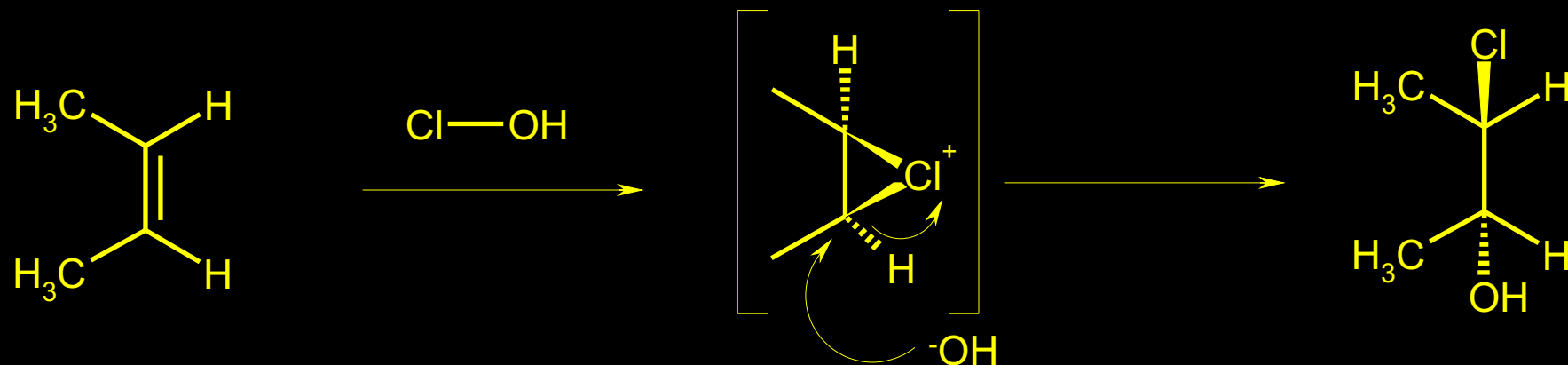
STEREOHEMIJA ADICIJE JE ANTI (SA SUPROTNIH STRANA DVOSTRUKE VEZE), ANALOGNO HLOROVANJU (Cl₂) I BROMOVANJU (Br₂).

KOD CIKLIČNIH ALKENA POSTAJU TRANS HALO-HIDRINI.

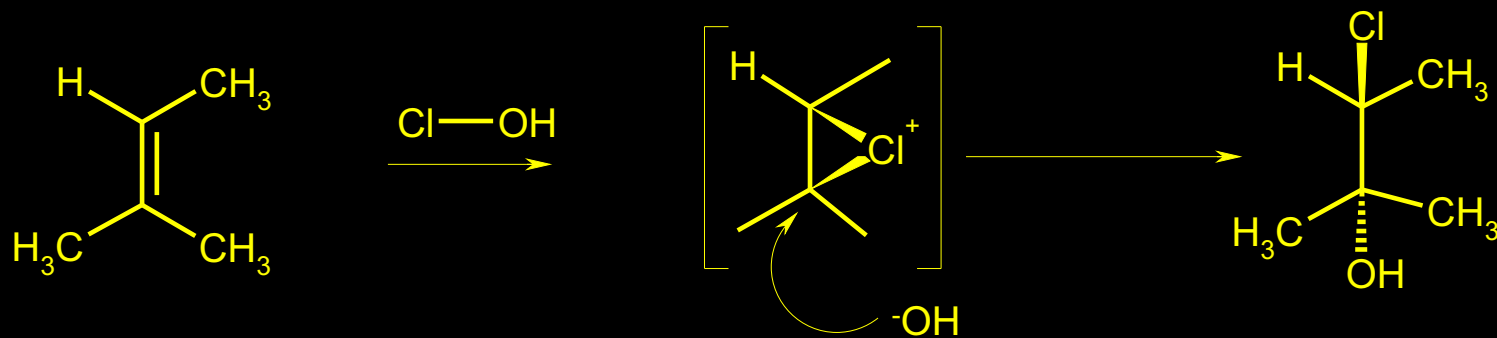
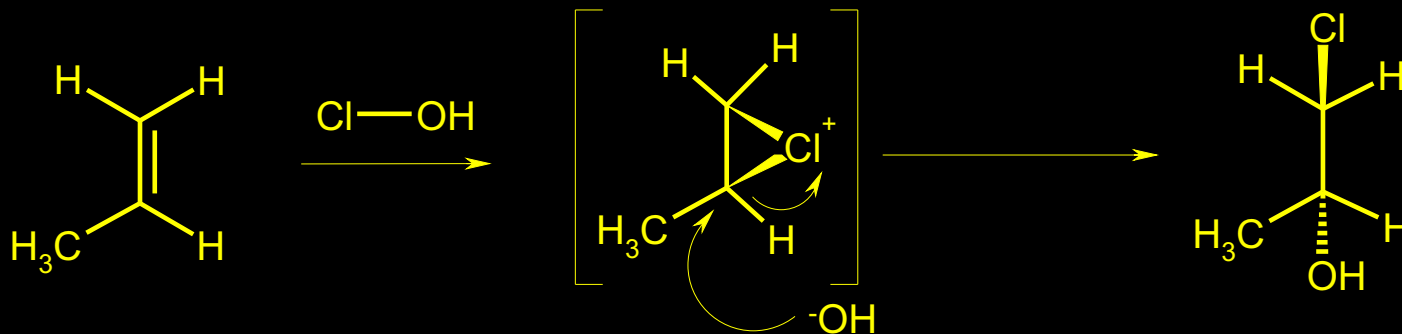




STEREOHEMIJA JE DEFINISANA I KOD ACIKLIČNIH ALKENA: IZ Z DIJASTEREOMERA POSTAJE JEDAN, A IZ E DIJASTEREOMERA DRUGI STEREOIZOMERNI HALOHIDRIN.

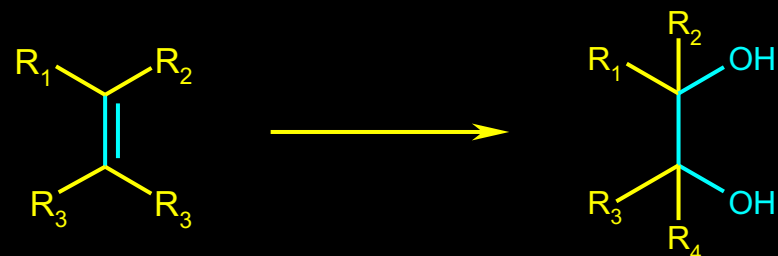


KOD ONIH ALKENA GDE JE JEDAN KRAJ DVOSTRUKE VEZE MANJE SUPSTITUISAN OD DRUGOG, HIDROKSILNA GRUPA SE UVODI NA VIŠE SUPSTITUISANI KRAJ (ADICIJA PO MARKOVNIKOVU)



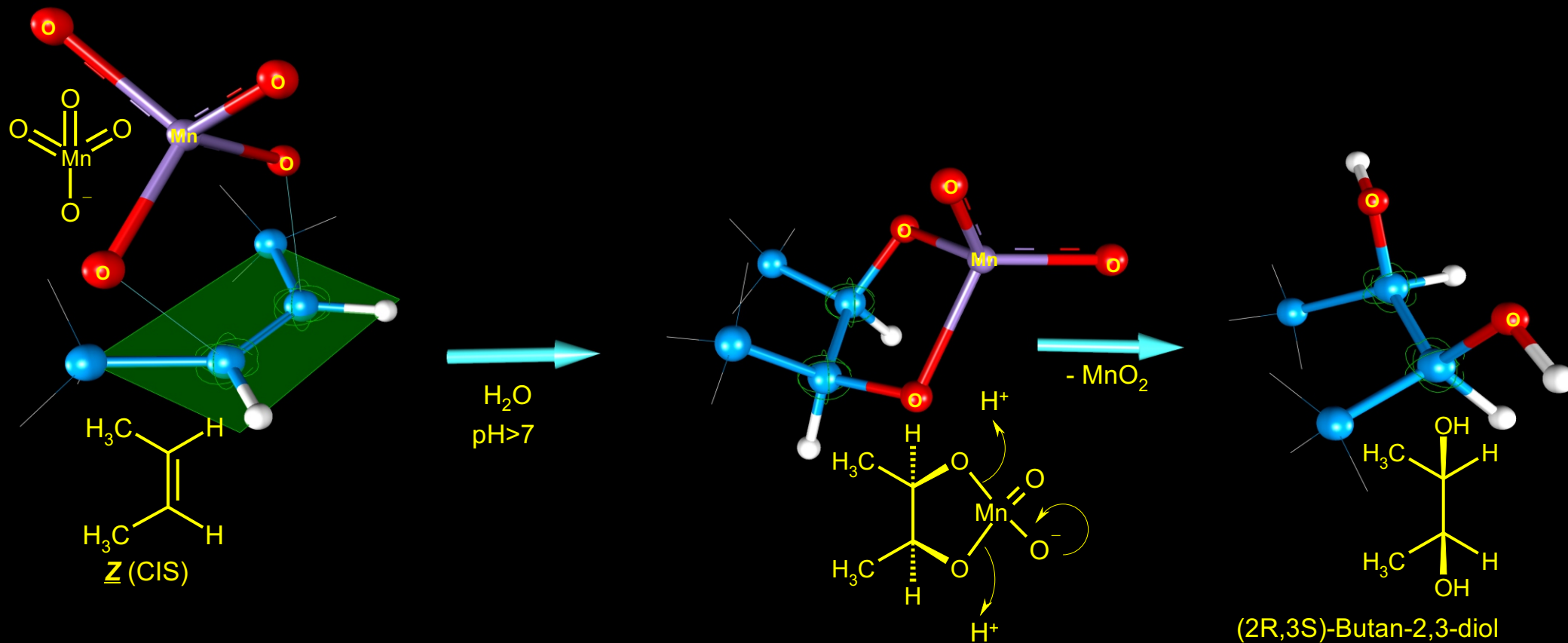
HIDROKSILACIJE ALKENA

REAKCIJA ALKENA U KOJOJ POSTAJU 1,2-DIOLI (VICINALNI DIOLI) OZNAČAVA SE KAO HIDROKSILACIJA ALKENA

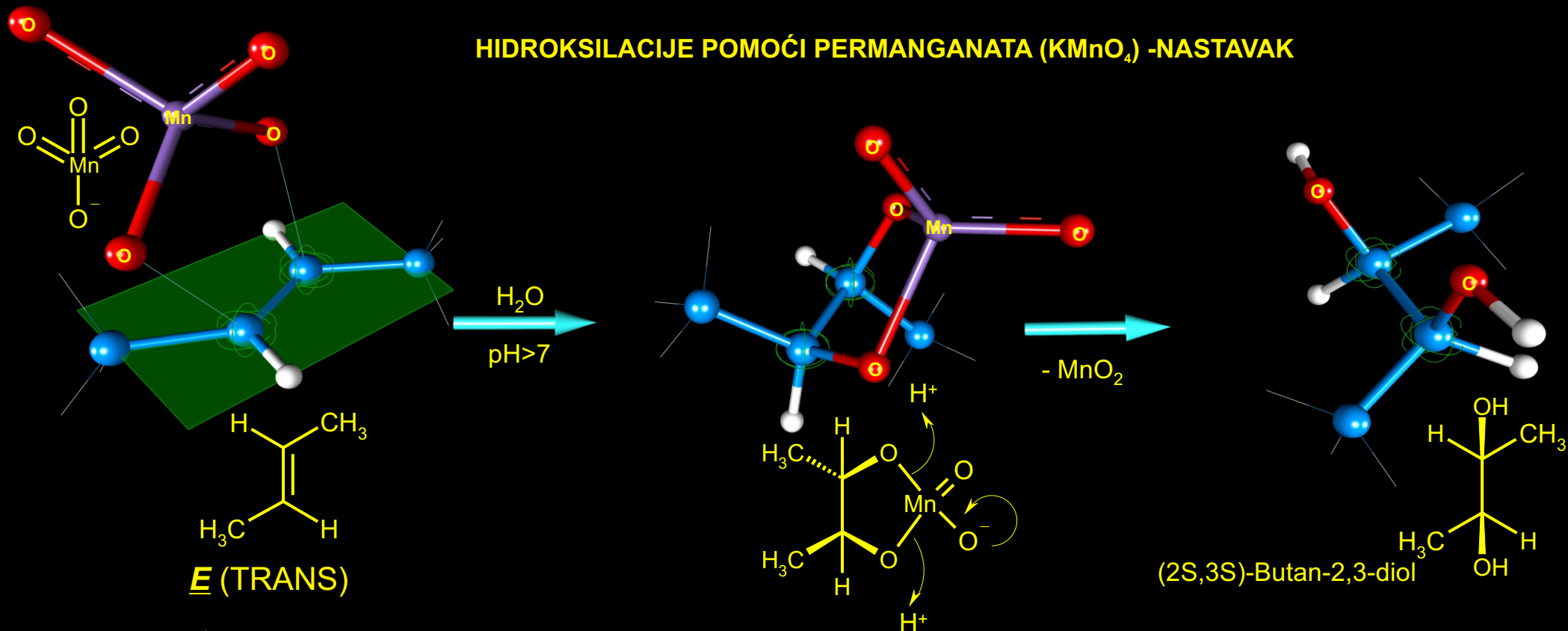


HIDROKSILACIJE POMOĆI PERMANGANATA (KMnO₄)

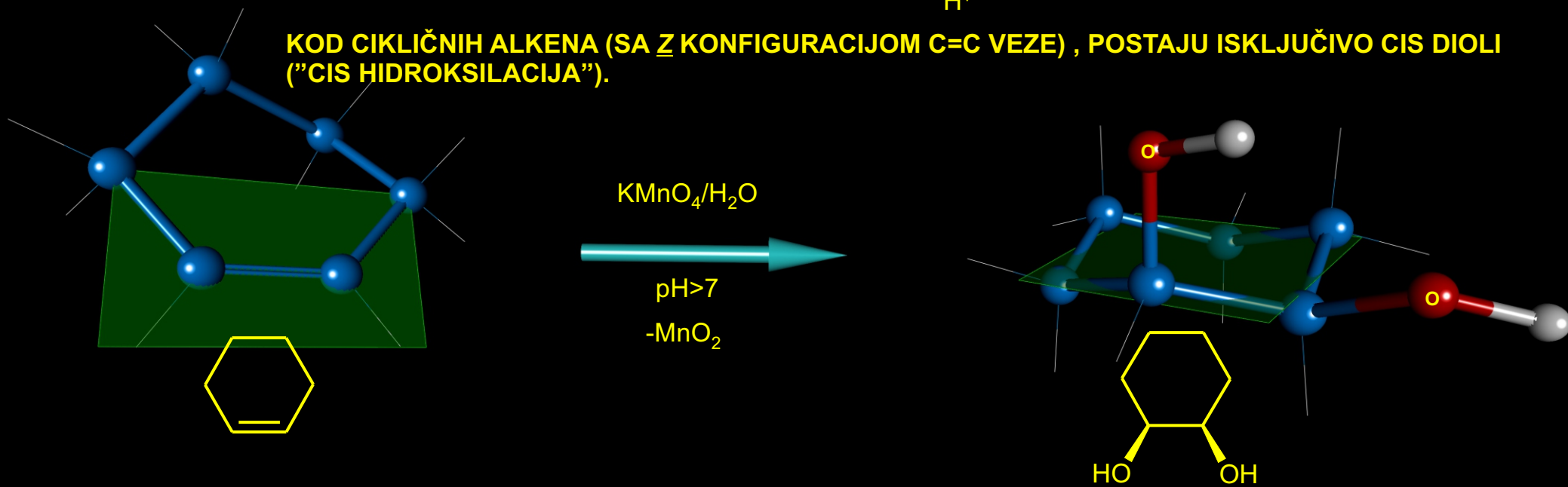
HIDROKSILACIJA ALKENA, U JEDNOJ FAZI, POSTIŽE SE DEJSTVOM ALKALNIH RASTVORA PERMANGANATA (KMnO₄/H₂O, pH~9-11). KAO INTERMEDIJER POSTAJE NESTABILNI CIKLIČNI ESTAR MANGANA ČIJIM SE SPONTANIM RAZLAGANJEM FORMIRA DIOL (I TALOŽI MnO₂). REAKCIJA JE STEREOSPECIFIČNA, JER SE HIDROKSILNE GRUPE UVEK UVODE SA ISTE STRANE RAVNI DVOSTRUKE VEZE (**SIN**) ŠTO ZNAČI DA IZ Z ALKENA POSTAJE SAMO JEDAN DIJASTEREOIZOMERNI DIOL, A IZ E IZOMERA ISKLJUČIVO DRUGI DIJASTEREOIZOMER.



HIDROKSILACIJE POMOĆI PERMANGANATA (KMnO₄) -NASTAVAK



KOD CIKLIČNIH ALKENA (SA Z KONFIGURACIJOM C=C VEZE) , POSTAJU ISKLJUČIVO CIS DIOLI ("CIS HIDROKSILACIJA").





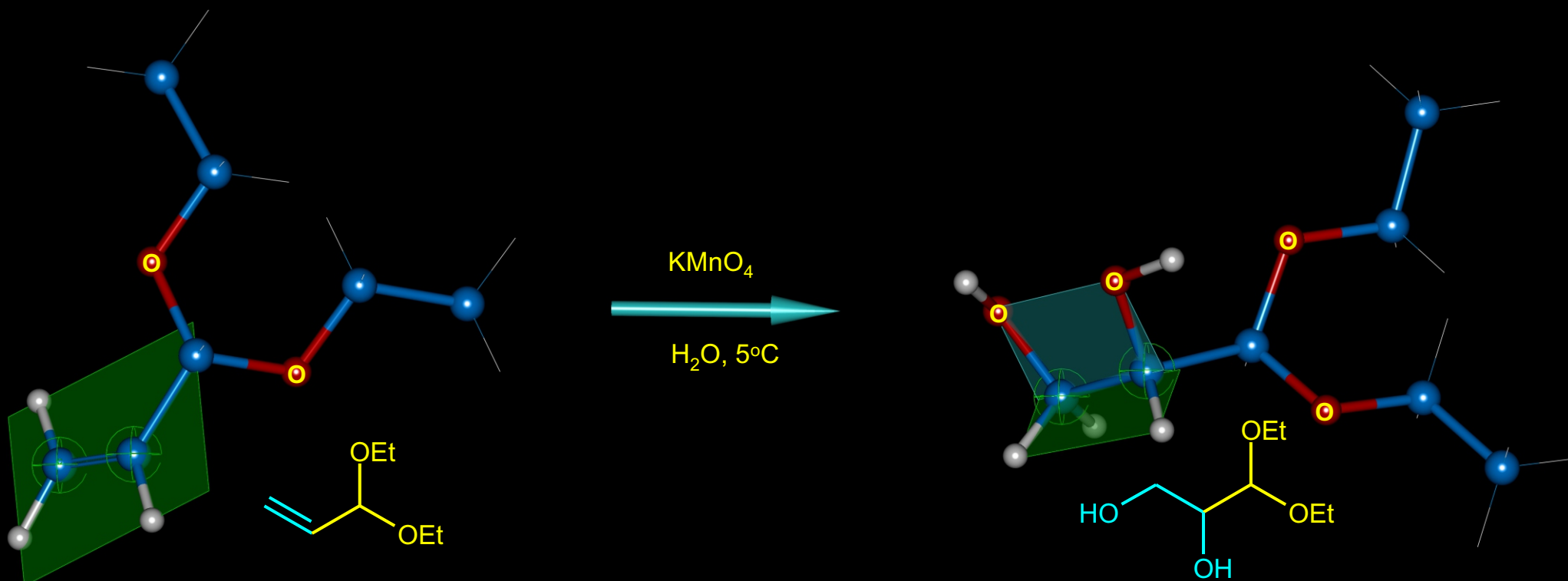
HIDROKSILACIJE ALKENA POMOĆU PERMANGANATA - PRIMERI

PERMANGANAT JE VEOMA JAKO I RELATIVNO NESELEKTIVNO OKSIDACIONO SREDSTVO, STOGA SE OSETLJIVI ILI TEŽE PRISTUPAČNI ALKENSKI SUPSTRATI REĐE HIDROKSILUJU NA OVAJ NAČIN.

PRINOSI HIDROKSILOVANOG PROIZVODA NAJČEŠĆE SU <50%.

KAKO JE OKSIDACIONI POTENCIJAL PERMANGANATA SLABIJI NA VIŠIM pH VREDNOSTIMA, OVAJ REAGENS ISPOLJAVA VEĆU SELEKTIVNOST U ALKALNOJ SREDINI (POSTAJE MANJE SPOREDNIH PROIZVODA).

HIDROKSILACIJE POMOĆU MnO_4^- UOBIČAJENO SE IZVODE U DVOFAZNOM SISTEMU VODA/ALKEN, PRI pH VREDNOSTIMA 9-11.

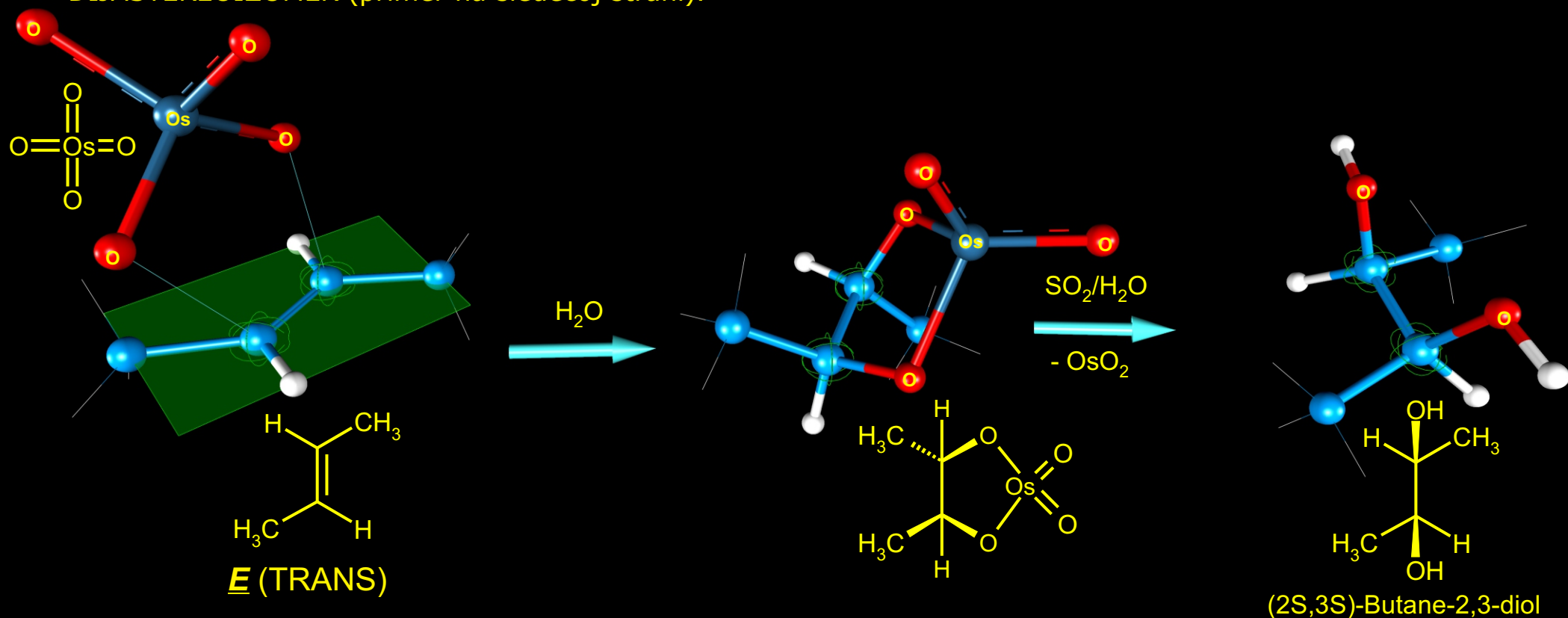




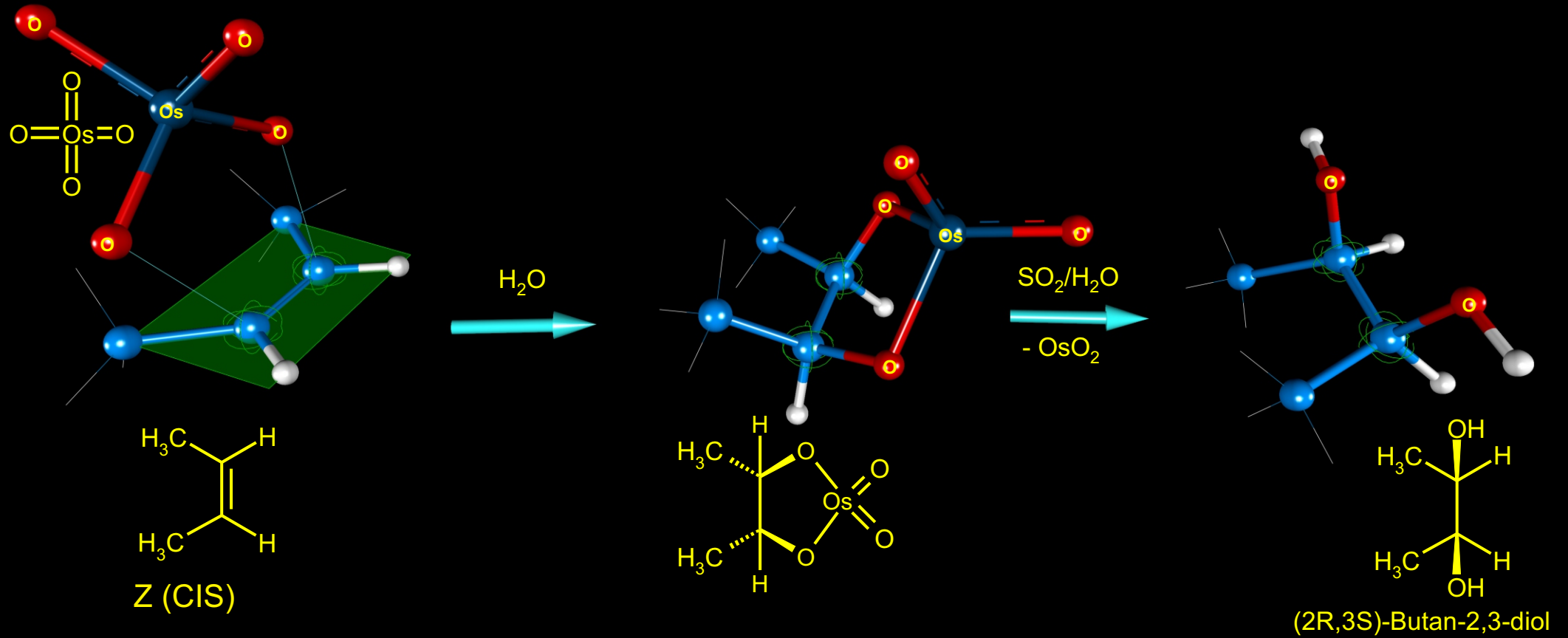
HIDROKSILACIJE POMOĆI OSMIJUM-TETROKSIDA (OsO_4)

HIDROKSILACIJA ALKENA TAKOĐE SE POSTIŽE I PRIMENOM OSMIJUM TETROKSIDA (OsO_4) KOJI SPORO ALI SKORO KVANTITATIVNO REAGUJE SA ALKENIMA, PRI ČEMU POSTAJU STABILNI, CIKLIČNI OSMATNI ESTRI. RAZLAGANJEM OVIH INTERMEDIJERA (NPR. POMOĆU Na_2SO_3 I DR.) IZOLUJU SE 1,2-DIOLI U VISOKIM PRINOSIMA (>90%).

I OVA REAKCIJA JE STEREOSPECIFIČNA NA ISTI NAČIN KAO I HIDROKSILACIJA POMOĆU KMnO_4 , JER SE HIDROKSILNE GRUPE UVODE SA ISTE STRANE RAVNI DVOSTRUKE VEZE (*SIN*) DAKLE, IZ *E*-ALKENA POSTAJE SAMO JEDAN DIJASTEREOIZOMERNI DIOL, A IZ *Z*-ALKENA ISKLJUČIVO DRUGI DIJASTEREOIZOMER (primer na sledećoj strani).



HIDROKSILACIJE POMOĆI OSMIJUM-TETROKSIDA (OsO_4) - NASTAVAK





HIDROKSILACIJE ALKENA PREKO EPOKSIDNIH INTERMEJERA

ALKENI REAGUJU SA PERKISELINAMA ($R\text{-COOOH}$) PRI ČEMU POSTAJU EPOKSIDI KOJI SE LAKO IZOLUJU (REAKCIJA JE OPŠTEG KARAKTERA). MEĐUTIM, U NEKIM SLUČAJEVIMA, POSTALI EPOKSIDI SPONTANO REAGUJU DALJE, PODLEŽU NUKLEOFILNOM NAPADU VODE I NASTAJU 1,2-DIOLI KAO KRAJNJI PROIZVOD.

ZBOG REAKCIONOG MEHANIZMA (PREKO EPOKSIDNOG INTERMEJERA), HIDROKSILACIJA $C=C$ VEZE SE VRŠI ANTI, ŠTO USLOVLJAVA DRUGAČIJU STEREOHEMIJU U ODNOSU NA DIOLE SINTETISANE SIN HIDROKSILACIJOM. TAKO HIDROKSILACIJOM CIKLIČNIH ALKENA UVEK POSTAJU *trans* DIOLI.

